
Depolarisierte dynamische Lichtstreuung an Monohydroxy-Alkoholen

Depolarised Dynamic Light Scattering on Monohydroxy Alcohols

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

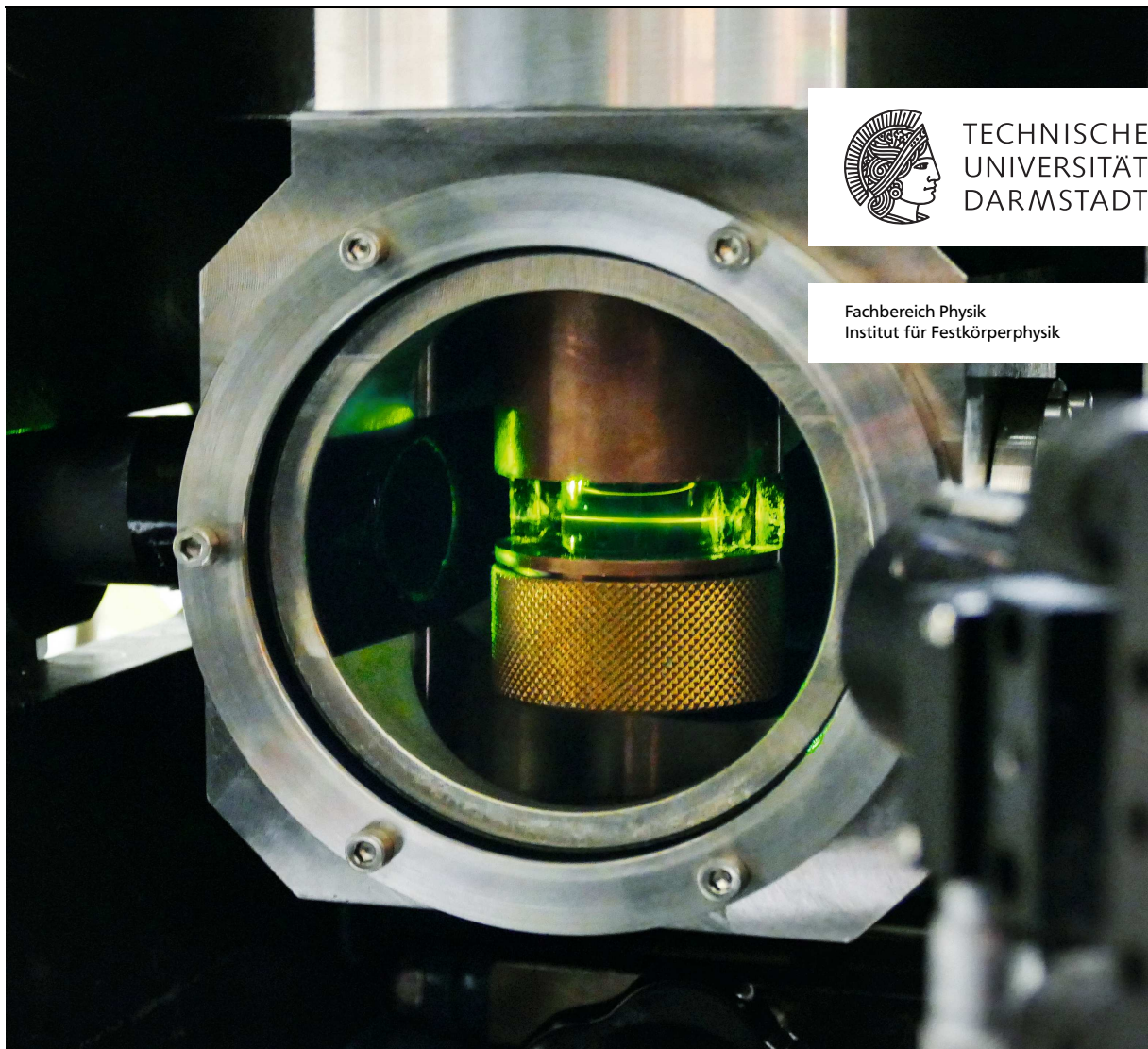
genehmigte Dissertation von Jan Gabriel, M.Sc. aus Weiterstadt

Tag der Einreichung: 26.06.2018, Tag der Prüfung: 16.07.2018

Darmstadt – D 17

1. Gutachten: Priv. Doz. Dr. Thomas Blochowicz

2. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Depolarisierte dynamische Lichtstreuung an Monohydroxy-Alkoholen
Depolarised Dynamic Light Scattering on Monohydroxy Alcohols

Genehmigte Dissertation von Jan Gabriel, M.Sc. aus Weiterstadt

1. Gutachten: Priv. Doz. Dr. Thomas Blochowicz
2. Gutachten: Prof. Dr. Bernd Stühn

Tag der Einreichung: 26.06.2018

Tag der Prüfung: 16.07.2018

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-76503

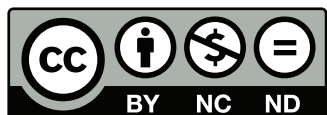
URI: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/id/eprint/7650>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Attribution – Non-commercial – No Derivatives 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Abstract

Monohydroxy-Alkohole weisen unter den unterkühlten Flüssigkeiten besondere Merkmale auf und sind daher schon lange Gegenstand lebhafter wissenschaftlicher Diskussionen und Kontroversen; neben der α -Relaxation, die mit der makroskopischen Viskosität in Verbindung steht, und den Sekundärprozessen, die ebenfalls typisch sind für glasbildende Flüssigkeiten, ist insbesondere die sogenannte Debye-Relaxation bemerkenswert. Bei der Debye-Relaxation handelt es sich um einen Prozess mit ungewöhnlichen Eigenschaften, der in der dielektrischen Spektroskopie schon lange bekannt, aber bis heute unverstanden ist. Ähnliches gilt auch für die Sekundärprozesse, die in nahezu allen unterkühlten Flüssigkeiten beobachtet werden. Oberhalb des Schmelzpunktes ergibt sich in diesen niedermolaren Flüssigkeiten jedoch das Problem, dass sich alle genannten Prozesse untereinander sowie mit der mikroskopischen Dynamik überlagern und es kaum möglich ist, die Eigenschaften einzelner Prozesse herauszuarbeiten. Daher verfolgt diese Arbeit den Ansatz, die gesamte Flüssigkeit zu unterkühlen, um diese Prozesse dynamisch in einem breiten Bereich von Terahertz bis Submillihertz getrennt beobachten zu können. In der vorliegenden Arbeit soll die Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen mittels depolarisierter dynamischer Lichtstreuung (DDLS) untersucht werden.

Für die herausfordernde Aufgabe, die Rotationsdynamik schwach optisch anisotrop streuender Moleküle zu untersuchen, wird die DDLS Technik der Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) optimiert und in dieser Arbeit vorgestellt. Bei niedrigen Frequenzen kann dabei der Messbereich durch den Einsatz einer Kamera für die Messung molekularer Dynamik erweitert werden. Die Implementierung einer solchen Multispeckle-Technik erlaubt Experimente bei sehr langen Relaxationszeiten und an nichtergodischen Systemen. Desweiteren ermöglicht es diese Technik, der Ursache von "Compressed Exponential Decays" auf die Spur zu kommen, von denen jüngst in verschiedenen Korrelationsexperimenten berichtet wurde. Es zeigt sich, dass eine bisher unerreichte Auflösung einen umfangreichen Vergleich mit der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie (BDS) ermöglicht. Die Kombination der komplementären Messmethoden PCS und BDS ermöglicht es aufgrund deren unterschiedlicher Sensitivitäten auf Rotationsbewegungen, Aussagen über Relaxationsmechanismen der untersuchten Prozesse zu treffen. Dieser Vorteil wird in der vorliegenden Arbeit einerseits für den in der PCS erstmalig aufgelösten Sekundärprozess, die Johari-Goldstein- β -Relaxation, genutzt. Zum anderen kann mit dieser Messkombination, zusammen mit der gesteigerten Auflösung, der Debye-Prozess in der PCS erstmalig nachgewiesen werden.

Durch einen Vergleich der Messungen dieses Prozesses mit DDLS und BDS zeigt sich, wie sich die transienten Wasserstoffbrücken-gebundenen Kettenstrukturen in Monohydroxy-Alkoholen in den verschiedenen dynamischen Observablen ausprägen: Während die BDS-Messung empfindlich auf die Relaxation der gesamten Überstruktur ist, weist die DDLS-Messung eher eine lokale Signatur der Kettendynamik auf.



Abstract

Monohydroxy alcohols have particular characteristics among the supercooled liquids and have therefore long been the subject of scientific discussion and controversy; in addition to the α -relaxation, associated with macroscopic viscosity, and the secondary processes also typical of glass-forming liquids, the so-called Debye-relaxation is particularly noteworthy. The Debye-relaxation is a process with unusual properties that has long been known in dielectric spectroscopy but is still not understood. The same applies to the secondary processes which are observed in almost all supercooled liquids. Above the melting point, however, all the mentioned processes overlap with each other as well as with the microscopic dynamics in these molecular liquids. This poses a problem because it is hardly possible to work out the properties of the individual processes. Therefore, this work follows the approach of supercooling the entire liquid in order to be able to separately observe these processes in a wide frequency range from terahertz to submillihertz. In the present thesis, the dynamics of monohydroxy alcohols will be investigated by using depolarized dynamic light scattering (DDLS).

In this thesis, the DDLS technique of photon correlation spectroscopy (PCS) is optimized to achieve the challenging task of studying the rotational dynamics of weakly optically anisotropically scattering molecules. At low frequencies, the measuring range can be extended by using a camera to measure molecular dynamics. The implementation of such a multi-speckle technique allows experiments with very long relaxation times and non-ergodic systems. Furthermore, this technique makes it possible to identify the cause of "compressed exponential decays", which have recently been reported in various correlation experiments. It is shown that an unprecedented resolution allows a comprehensive comparison with broadband dielectric spectroscopy (BDS). Due to their different sensitivities to rotational motion, the combination of the complementary measurement methods PCS and BDS enables us to make statements about relaxation mechanisms of the examined processes. In the present thesis, this advantage is used on the one hand to investigate the secondary Johari-Goldstein β -relaxation, which is resolved in PCS for the first time. On the other hand, with this combination of techniques together with the increased resolution, the Debye-process can be detected for the first time in the PCS experiment.

A comparison of the measurements of this process in DDLS and BDS shows how the transient hydrogen-bonded chain structures in monohydroxy alcohols are taking shape in the various dynamic observables: While the BDS measurement is sensitive to the relaxation of the entire superstructure, the DDLS measurement exhibits a local signature of the chain dynamics.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	6
2. Grundlagen der Messmethoden	11
2.1. Photon Correlation Spectroscopy (PCS)	13
2.2. Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (TFPI)	17
2.3. Breitbandige Dielektrische Spektroskopie (BDS)	19
2.4. Temperatur-Kalibrierung der Techniken	23
2.5. Kombination von DDLS und BDS	24
3. Weiterentwicklungen der PCS	26
3.1. Hauptelemente	26
3.2. Faserdetektion	30
3.3. Kameradetektion	32
3.3.1. Kohärenzflächen (Speckle)	32
3.3.2. Zeit- und Ensemblemittel	33
3.3.3. Belichtungszeit	35
3.3.4. Eigenschaften der Kamera	37
3.3.5. Auswahl des Streuvolumens und Speckleselektion	38
3.3.6. Datenakquisition mit der Kamera	41
3.3.7. Der Softwarekorrelator	42
3.4. Teilheterodyne Streuung und molekulare Reorientierung	45
3.5. Artefaktreduktion	48
3.5.1. Reflexe	48
3.5.2. Probenzellen	49
3.5.3. Probenpräparation	52
3.5.4. Optischer Tisch	53
3.5.5. Heber für Flüssig-/Gas-Kühlmittel	56
3.5.6. Einflüsse des Lasers	58
3.5.7. Vibrations- und Geräuschreduktion	60
4. "Compressed Exponential Decay" (CED)	62
4.1. Einführung	62
4.2. Gerichtete Fließbewegung und "Compressed Exponential Decays"	65
4.3. Verschiebe-Experiment	69
4.4. Erzwungener Temperaturgradient	73
4.5. Compressed Exponential Decays in kolloidaler Lösung	77
5. Molekulare Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen	80
5.1. Einführung in die molekulare Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen	80
5.1.1. Struktur- und Sekundärrelaxation	80

5.1.2. Wasserstoffbrücken und supramolekulare Strukturen	86
5.1.3. Übersicht der untersuchten Alkohole	88
5.2. 1-Phenyl-1-Propanol	91
5.2.1. Kamera- und Faser-PCS an 1-Phenyl-1-Propanol	91
5.2.2. PCS Messung an 1-Phenyl-1-Propanol	92
5.3. 1-Propanol	95
5.3.1. BDS an 1-Propanol	95
5.3.2. PCS an 1-Propanol	97
5.4. 5-Methyl-2-Hexanol	101
5.4.1. BDS an 5-Methyl-2-Hexanol	101
5.4.2. PCS an 5-Methyl-2-Hexanol	102
5.5. 3-Methyl-2-Butanol	105
5.5.1. BDS an 3-Methyl-2-Butanol	105
5.5.2. PCS an 3-Methyl-2-Butanol	106
5.6. Diskussion der α - und Sekundärrelaxation	109
5.6.1. Form der α -Relaxation in der PCS	109
5.6.2. Vergleich der β -Relaxation in PCS und BDS	111
5.7. Diskussion der Debye-Relaxation in Monohydroxy-Alkoholen	115
5.7.1. Spektrale Form des Debye-Prozesses in der PCS	115
5.7.2. Mögliche Erklärung des Debye-Prozesses in der PCS	117
5.7.3. Charakteristiken des Debye-Prozesses in PCS und BDS	120
5.8. Diskussion von 1-Phenyl-1-Propanol	124
6. Zusammenfassung	129
Anhang	133
A. Übersicht der Strukturen	134
B. Weitere Daten	135
B.1. PCS und BDS Daten zu 2-Ethyl-1-Butanol	135
B.2. PCS Daten zu 2-Ethyl-1-Hexanol	136
B.3. PCS Rohdaten zu 4-Methyl-3-Heptanol	137
C. Publikationen des Autors	139
D. Curriculum Vitae	140
E. Danksagung	141
Literaturverzeichnis	141

1 Einleitung

In allen Flüssigkeiten, die uns im Alltag begegnen, unterliegen die Moleküle einer Dynamik im Frequenzbereich von Terahertz. Da die zugrundeliegenden Prozesse zeitlich überlagert sind, können sie in den meisten Experimenten nicht voneinander unterschieden werden. Wird eine Flüssigkeit jedoch abgekühlt, werden einige dieser Prozesse kontinuierlich langsamer und können aufgrund ihrer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten voneinander getrennt werden. Bei einer ausreichend starken Kühlrate können viele Flüssigkeiten daran gehindert werden, zu kristallisieren. Bei weiterem Abkühlen wird die Zeitkonstante der strukturellen Relaxation, der sogenannten α -Relaxation, größer als in endlicher Zeit messbar und das System ist in einem thermischen Nichtgleichgewicht gefangen. Dieser dynamische Übergang wird als Glasübergang bezeichnet. Ein System im Glaszustand hat die Eigenschaft, dass nicht mehr alle Zustände in endlicher Zeit angenommen werden können; man spricht dann von einem nichtergodischen System.

Beim Unterkühlen bleibt die Struktur der Flüssigkeit typischerweise erhalten, abgesehen von einem kontinuierlichen Dichteanstieg. Gleichzeitig steigen die Viskosität und die Zeitkonstanten, wie die der molekularen Reorientierung, stark an – um meist mehr als zehn Größenordnungen in einem kleinen Temperaturbereich. Während die mikroskopische Dynamik und die Vibrationen im Terahertz-Frequenzbereich nicht wesentlich von der Temperatur abhängen, entsteht ein zweistufiger Prozess, welcher als Signatur des Glasübergangs angesehen wird [1], obwohl der zweistufige Prozess eigentlich schon oberhalb des Schmelzpunktes in vielen Substanzen zu beobachten ist [2] und deshalb eher als Eigenschaft des flüssigen Zustandes angesehen werden kann.

Während die strukturelle α -Relaxation mit sinkender Temperatur kontinuierlich langsamer wird, entsteht ein Bereich mit verschiedensten Sekundärrelaxationen, wie es in der schematischen Darstellung 1.1 gezeigt wird. Wenn die Glasübergangstemperatur T_g erreicht wird, ist Dynamik im gesamten zugänglichen Zeitfenster zu beobachten. Während sich diese dynamischen Prozesse bei hohen Temperaturen in den meisten Fällen ununterscheidbar in einem einzigen schnellen Prozess überlagern, werden bei tiefen Temperaturen die einzelnen Prozesse aufgrund unterschiedlicher Temperaturabhängigkeiten getrennt. Die Prozesse offenbaren so ihre Verteilung von Relaxationszeiten und Temperaturabhängigkeiten.

Bei der Untersuchung von Relaxationsprozessen in unterkühlten Flüssigkeiten gibt es hauptsächlich zwei experimentelle Herausforderungen: Zum einen muss die Dynamik in einem breiten Frequenzbereich gemessen werden, vorzugsweise im gesamten Bereich von 10^{-6} bis 10^{13} Hz, und zum anderen sollte der mikroskopische Ursprung jedes Prozesses verstanden werden.

Neben den lokalen und kooperativen Relaxationsprozessen, die für den Glasübergang typisch sind, gibt es weitere zusätzliche Beiträge, die langsamer als die strukturelle α -Relaxation sind, wie Leitfähigkeit und Polarisierungseffekte in der dielektrischen Spektroskopie, oder auch Beiträge durch supramolekulare Strukturen in Flüssigkeiten mit speziellen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken in Wasser oder Monohydroxy-Al-

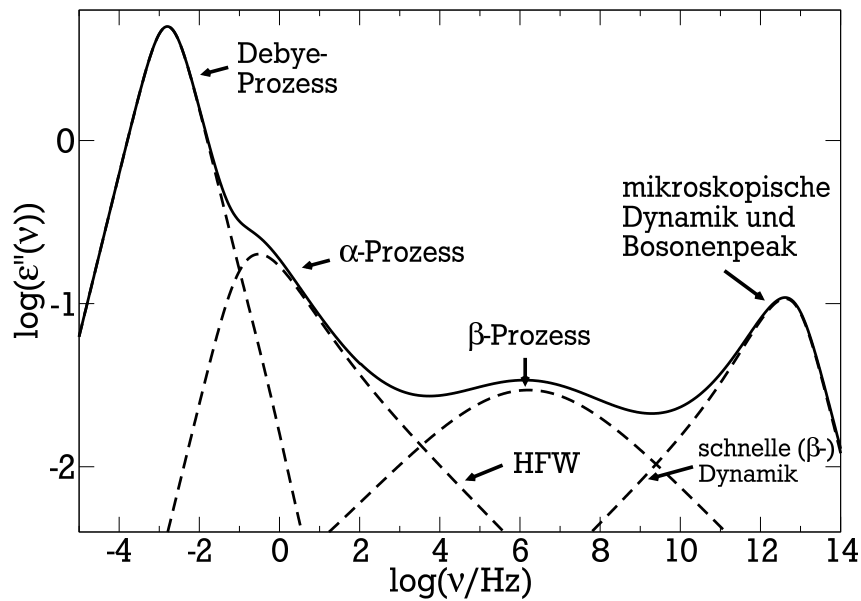


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der dielektrischen Verlustfunktion, oder auch allgemeiner der Imaginärteil der molekularen dynamischen Suszeptibilität von einem typischen unterkühlten Monohydroxy-Alkohol in der Nähe der Glasübergangstemperatur.

kohlen (Debye-Prozess). Hierbei ist die Situation schon in scheinbar einfachen molekularen Flüssigkeiten sehr kompliziert, da alle gezeigten Beiträge getrennt werden müssen, damit man ihre molekularen Ursprünge verstehen kann.

In dieser Arbeit geht es um eine besondere Klasse von unterkühlten Flüssigkeiten, nämlich Monohydroxy-Alkohole, die zwei interessante Hauptmerkmale aufweisen, die eine Rolle spielen werden: Sie sind gute Glasbildner sowie haben die Fähigkeit, mittels ihrer OH-Gruppen Wasserstoffbrücken zu bilden. Dies ermöglicht es den Monohydroxy-Alkoholen supramolekulare Strukturen auszubilden. Es wird vermutet, dass Wasserstoffbrücken in Monohydroxy-Alkoholen transiente Strukturen wie zum Beispiel Ketten oder Ringe ausbilden [3]. In diesem Zusammenhang beobachtet man in der dielektrischen Spektroskopie eine sehr charakteristische Relaxation, die die spektrale Form einer Lorentzkurve aufweist und als Debye-Prozess bekannt ist. Für die Idee der transienten Ketten gibt es Hinweise durch Messungen mit NMR, Scherviskosität, Neutronenstreuung und Computersimulationen [3–6]. Diese Arbeit wird das bisherige Bild durch Messungen mit depolarisierter dynamischer Lichtstreuung (DDLs) erweitern [7, 8]. Der Mechanismus hinter diesen Strukturbildungen ist einerseits die Fähigkeit der OH-Gruppen sich über Wasserstoffbrücken mit weiteren OH-Gruppen zu verbinden, wie in der schematischen Darstellung 1.2 zu sehen, und andererseits fluktuieren diese Ketten durch die endliche Lebensdauer der Wasserstoffbrücken.

Breitbandige dielektrische Spektroskopie (BDS) ist eine weit verbreitete Standardmethode um molekulare Reorientierung in unterkühlbaren Flüssigkeiten zu untersuchen. Viele hiermit gewonnene Daten sind verfügbar, die den gesamten interessanten dynamischen Bereich abdecken [9–11]. Im Gegensatz hierzu wurden bisher sehr viel weniger Untersuchungen mit der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung durchgeführt, die die molekulare Reorientierung mit verschiedenen Techniken [12] in einer ähnlichen

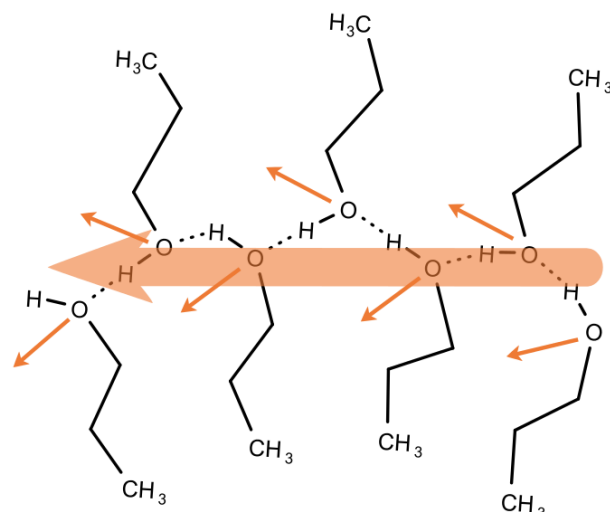


Abbildung 1.2.: Beispielhafte 2D Repräsentation einer Kette aus Wasserstoffbrücken-gebundenen 1-Propanol-Molekülen mit ihren permanenten Dipolmomenten (dünne orangefarbene Pfeile), welche ungefähr entlang der Winkelhalbierenden der HOC-Gruppe und ihrem auf die Kette projizierten Gesamtdipolmoment (dicker orangefarbener Pfeil) zeigen.

Weise zugänglich macht. Obwohl auch hier theoretisch fast der gesamte interessante Frequenzbereich zugänglich ist, gibt es nur sehr wenige Messungen dieser Art [2, 13, 14]. Der Hauptgrund hierfür ist sicher, dass sehr viele interessante Substanzen nur sehr schwach anisotrop streuen und dadurch mit den bisher verwendeten Anlagen im Bereich der unterkühlten Flüssigkeiten kaum zu messen sind.

Die depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDL_S) ist nicht nur ein alternativer Zugang zu Zeitkonstanten der Dynamik, die in Bereichen eingesetzt werden kann, die der BDS nur schwer zugänglich sind, weil zu wenig Dipolmoment vorhanden ist oder ein Leitfähigkeitsbeitrag die Messungen schwierig macht. Es handelt sich darüber hinaus um eine komplementäre Methode, bei der ein systematischer Vergleich von Breitband-Spektren aus dielektrischen und depolarisierten Lichtstreuungsmessungen Informationen über den dem Relaxationsmechanismus zugrundeliegenden Prozess liefern kann. Beispielsweise kann ein solcher Vergleich darüber eine Aussage geben, ob es sich um kontinuierliche oder diskontinuierliche Bewegungsprozesse handelt sowie auch Aspekte der Kooperativität der Prozesse beleuchten. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Möglichkeiten einer Kombination dieser beiden Breitbandmethoden auszuleuchten und im Zeitbereich von Nanosekunden bis Tagen voll nutzbar zu machen, um sie auf die Fragen der molekularen Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen anzuwenden.

Zwei Prozesse werden in den Monohydroxy-Alkoholen eine besondere Rolle spielen, bei denen sich der Vergleich der Lichtstreuung und der Dielektrik als besonders nützlich erweisen wird. Der eine betrifft die Natur der Johari-Goldstein β -Relaxation, deren molekularer Charakter noch diskutiert wird: Während ursprünglich Johari und Goldstein das Bild der "islands of mobility" als Ursprung der β -Relaxation sahen [15–17], zeigten spätere NMR-Untersuchungen eine Kleinwinkelbewegung fast aller Moleküle als Ursache [18]. Es zeigt sich, dass ein Vergleich von dielektrischen und Lichtstreuungsmessungen

neues Licht auf dieses alte Problem werfen kann. Der zweite Prozess ist der erwähnte Debye-Prozess, welcher nach der Idee von Gainaru und Böhmer [3] durch das Auftreten transienter supramolekularer Strukturen erklärt werden könnte. Kurze transiente lineare Ketten würden sich ähnlich wie kurze Polymerketten bewegen [3]. Auf Grundlage dieses Erklärungsansatzes wird die Signatur eines solchen Prozesses auch in der depolarisierten Lichtstreuung erwartet, und ein detaillierter Vergleich seiner Manifestation in beiden Methoden offenbart Details seiner Entstehung. Diesem steht die Idee von Kalinovskay und Vij [19] entgegen, bei der der langsame Debye-Prozess mit dem Öffnen und Schließen von OH-Gruppen identifiziert wird und der beobachtete schnellere Prozess, die α -Relaxation, mit der Reorientierung der OR-Gruppen (Rest). Dies bedeutet, dass der langsame Debye-Prozess und die folgende α -Relaxation zusammen die Strukturrelaxation ausmachen würden. Eine dritte aktuelle Erklärungsidee von Singh, Lokendra und Richert [20] ist, dass der Debye-Prozess eigentlich durch das Schließen und Öffnen von Ketten zu Ringen zu erklären ist.

Um mehr über Monohydroxy-Alkohole zu lernen, die sowohl als prototypische Glasbildner als auch als einfache Vertreter Wasserstoffbrücken-bildender Flüssigkeiten angesehen werden können, wird hier die Strategie verfolgt, die strukturelle α -Relaxation und die Sekundärrelaxation, die typisch für glasbildende Flüssigkeiten ist, von der Relaxation der supramolekularen Strukturen zu trennen. Es zeigt sich, dass dies nicht nur durch eine Variation der Temperatur sondern auch durch die Kombination von DDLS und BDS geschehen kann.

Dabei profitiert man davon, dass in der BDS aufgrund der Richtung des molekularen Dipolmoments (lokalisiert bei der OH-Bindung) ähnlich wie in Typ-A-Polymeren, die Relaxation des End-zu-End-Vektors einer transienten Kette eine wichtige Rolle spielt. In der DDLS hingegen spielt hauptsächlich die Reorientierung der isolierten Moleküle eine Rolle, die durch die Reorientierung des optischen Anisotropietensors gemessen wird. Insgesamt ermöglicht ein Vergleich beider Methoden auch hier das zugrundeliegende Relaxationsmodell zu überprüfen.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert:

Kapitel 2 stellt eine kurze Einführung in die verwendeten Messmethoden dar: In Abschnitt 2.1 wird die depolarisierte dynamische Lichtstreuung und im Speziellen die Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) eingeführt, in Abschnitt 2.3 die BDS vorgestellt und in Abschnitt 2.5 wird die Kombination der Methoden, in Hinblick auf die Möglichkeit molekulare Mechanismen nachzuweisen, diskutiert.

Es schließt **Kapitel 3** über die Weiterentwicklung der PCS an, wobei in den ersten beiden Abschnitten 3.1-3.2 die nötigen Komponenten diskutiert, ihre Funktionsweisen genau dargelegt und kritische Punkte für eine notwendige Verbesserung aufgezeigt werden. Abschnitt 3.3 geht auf die Möglichkeit von Multi-Speckle Spektroskopie mit einer Kamera ein und auf ihren Vorteil sehr langsame Dynamik und nichtergodische Systeme zu untersuchen. In Abschnitt 3.4 wird die Problematik besprochen schwach streuende Systeme zu messen und damit die Behandlung von teilheterodyner Streuung behandelt, um in Abschnitt 3.5 die notwendigen experimentellen Weiterentwicklungen zu diskutieren, die für die Messung schwacher Streuer notwendig sind.

Kapitel 4 ist ein kurzer Abstecher in das Phänomen der "compressed exponential decays" (CED) von Korrelationsfunktionen, das mit der Kamera untersucht wird. In Abschnitt 4.1 wird das Phänomen der CEDs kurz erläutert und in Abschnitt 4.2 die Einflüsse von gerichteten Fließbewegungen in der PCS diskutiert, die für die Erklärung der CEDs benötigt werden. In den Abschnitten 4.3-4.5 wird das Problem der CEDs anhand eines realen Systems von verdünnten Latex-Kugeln demonstriert.

Die Monohydroxy-Alkohole werden in **Kapitel 5** behandelt, wobei im ersten Abschnitt 5.1 sowohl ein Überblick über die Literatur zur molekularen Dynamik der α -, Sekundär- und Debye-Relaxation gegeben wird als auch das verwendete Modell zur Beschreibung der Daten diskutiert wird. Der Abschnitt schließt mit einem Überblick über die untersuchten Alkohole. In den Abschnitten 5.2-5.5 werden die gemessenen PCS und BDS Daten vorgestellt sowie experimentelle Details und die jeweilige Analyse der Daten besprochen. In Abschnitt 5.6-5.7 werden die Ergebnisse zu den einzelnen Prozessen in Hinblick auf ihre molekularen Ursprünge diskutiert.

2 Grundlagen der Messmethoden

Ziel dieses Kapitels ist es, zunächst für die Untersuchung der Monohydroxy-Alkohole die molekulare Reorientierungsdynamik mit Hilfe von Rotationskorrelationsfunktionen zu beschreiben, um dann die Methoden der Photonen-Korrelations-Spektroskopie (PCS) und der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie (BDS) einzuführen, sodass abschließend die beiden Techniken im Zusammenhang diskutiert werden können, um die Vorteile der Methoden und ihrer Kombination zu verstehen.

Molekulare Dynamik kann durch Korrelationsfunktionen beschrieben werden. Im einfachsten Fall von atomaren Flüssigkeiten oder harten Kugelsystemen spielt nur die Translation eine Rolle und das System kann durch eine Anzahldichte $\varrho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ zufriedenstellend beschrieben werden. Nach einer räumlichen Fouriertransformation führt dies zu $\varrho(\vec{q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_i)$, wobei die zugehörige Korrelationsfunktion bekannt ist als intermediäre Streufunktion $F(\vec{q}, t) = \langle \varrho^*(\vec{q}, t) \varrho(\vec{q}, 0) \rangle$. Diese kann z.B. durch elastische Neutronenstreuung auf mikroskopischer Zeit- und Längenskala gemessen werden [21].

In der vorliegenden Arbeit wird die Dynamik molekularer Flüssigkeiten mit Hilfe von Orientierungskorrelationsfunktionen untersucht. Es stellt sich heraus, dass diese Korrelationen deutlich einfacher mit der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung (DDLS) oder der dielektrischen Spektroskopie in Laborexperimenten zu bestimmen sind als beispielsweise die intermediäre Streufunktion mit Neutronenstreuung zu untersuchen. Für vektorielle Größen wie permanente Dipole kann die zugehörige Korrelationsfunktion $C_\mu(t) = \mu^2 \langle \vec{u}_i(0) \vec{u}_i(t) \rangle$ mit dem Einheitsvektor $\vec{u}_i = \vec{\mu}/\mu$ entlang des permanenten molekularen Dipolmoments bestimmt werden.

In der depolarisierten Lichtstreuung werden die Fluktuationen der anisotropen molekularen Polarisierbarkeiten gemessen, die tensorielle Größe sind. Wenn die Form der Moleküle und ihre Polarisierbarkeiten allgemein gehalten werden soll, können die Korrelationsfunktionen mithilfe von Wigner-Rotationsmatrizen [22] ausgedrückt werden. Bei vielen Molekülen kann eine Symmetrie ausgenutzt werden, die zu Vereinfachungen führt. Es wird dann ein Einheitsvektor \vec{u}_i entlang der Achse höchster Symmetrie gelegt, welche im molekularen Hauptachsensystem definiert ist und man erhält die Korrelationsfunktion $C_2 = \langle P_2(\vec{u}_i(0) \vec{u}_i(t)) \rangle$ des zweiten Legendre Polynoms $P_2(\cos(\theta))$.

So kann die einzelmolekulare Orientierungskorrelation in den verschiedenen Methoden durch

$$C_\ell(t) = \langle P_\ell(\vec{u}_i(0) \vec{u}_i(t)) \rangle \quad (2.1)$$

ausgedrückt werden, mit $\ell = 1$ für die dielektische Spektroskopie und mit $\ell = 2$ für die depolarisierte Lichtstreuung wobei $P_\ell(\cos \theta)$ für das Legendre-Polynom vom Grad ℓ geschrieben wird.

In konkreten Experimenten wird nicht nur der Selbstanteil der Korrelationsfunktion gemessen, sondern auch der kollektive Anteil spielt eine Rolle. Deshalb müssen die Korrelationsfunktionen geschrieben werden als

$$\Phi_\ell(t) = \frac{\sum_{i,j} \langle P_\ell(\vec{u}_i(0)\vec{u}_j(t)) \rangle}{\sum_{i,j} \langle P_\ell(\vec{u}_i(0)\vec{u}_j(0)) \rangle}. \quad (2.2)$$

Die Messung des reinen Selbstanteils in den genutzten Methoden ist schwierig und so werden oft die Kreuzkorrelationsanteile der Korrelationsfunktionen in unterkühlten Flüssigkeiten vernachlässigt. Doch gerade in der dielektrischen Spektroskopie bei der Vermessung von Monohydroxy-Alkoholen spielt die Kettenbildung durch Wasserstoffbrücken eine herausragende Rolle und führt zu dominanten Effekten der Kreuzkorrelationen in der Gesamtkorrelationsfunktion.

Die Korrelationsfunktionen sind sowohl in der Lichtstreuung als auch in der dielektrischen Spektroskopie jeweils durch Experimente in der Zeit- und der Frequenz-Domäne zugänglich.

Die Zeitautekorrelationsfunktion des gestreuten elektrischen Feldes $\Phi_2(t)$ kann mit der Photonen-Korrelations-Spektroskopie bestimmt werden, welche die Fluktuationen der Polarisierbarkeit in der Zeit-Domäne misst. Dieselben Fluktuationen können auch mittels der Spektraldichte $\hat{S}(\omega)$ z.B. in einem Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (TFPI) gemessen werden. Technisch sind damit andere Zeitskalen zugänglich. Der Zusammenhang ist durch eine Fouriertransformation gegeben (siehe auch Wiener-Khinchin Theorem [23])

$$\hat{S}(\omega) = \int_0^\infty \Phi(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.3)$$

Die dielektrische Spektroskopie misst wiederum in einem linearen Antwortexperiment eine komplexe dielektrische Suszeptibilität $\hat{\chi}(\omega)$, welche die Polarisation mit dem angelegten elektrischen Feld über $\hat{P}(\omega) = \hat{\chi}(\omega)\hat{E}(\omega)$ verbindet. Eine solche dynamische Suszeptibilität ist verbunden mit der zugehörigen Spektraldichte der Gleichgewichtsfuktuationen über das Fluktuations-Dissipations-Theorem [21, 23, 24], welches im klassischen Grenzfall ($\hbar\omega \ll k_B T$)

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{C}{k_B T} (1 - i \omega \hat{S}(\omega)) \quad (2.4)$$

lautet, wobei C abhängig von den Details der benutzten experimentellen Methode ist. Die grundsätzliche Aussage von Gleichung (2.4) ist dabei, dass bei der linearen Antwort auf eine externe Störung derselbe Mechanismus wirkt wie beim Korrelationszerfall der Fluktuationen im Gleichgewicht. Der imaginäre Anteil der Suszeptibilität $\hat{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ lautet bezüglich Gleichung (2.4)

$$\chi''(\omega) = \frac{C \omega}{k_B T} \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.5)$$

was die lineare Antwort mit der Korrelationsfunktion verbindet.

Dank der Gültigkeit dieser Beziehungen können Lichtstreudaten, die direkt die Spektraldichte der Fluktuationen messen, in einer verallgemeinerten Suszeptibilität im Folgenden dargestellt und direkt mit der in der dielektrischen Spektroskopie gewonnen Antwortfunktion verglichen werden. Dazu wird immer wieder eine Fouriertransformation auf logarithmischen Skalen nötig sein. Der verbreitete "Fast Fourier Transformation" Algorithmus (FFT) erfordert äquidistante Stützstellen während die in dieser Arbeit untersuchten Funktionen logarithmisch verteilte Stützstellen haben. Deshalb wird der FFT-Algorithmus durch die sehr robuste Filontransformation [25] ersetzt, die dieses Problem umgeht.

2.1 Photon Correlation Spectroscopy (PCS)

Der folgende Abschnitt basiert auf den Rechnungen und Darstellungen aus dem Buch von Pecora [26]. Die Grundlage der dynamischen Lichtstreuung ist die Wechselwirkung zwischen Polarisierbarkeitstensor $\overline{\alpha}$ und einem eingestrahnten elektrischen Feld \vec{E} . Dieses Feld wird durch einen Laser erzeugt. Der Laser bietet ein kohärentes, also interferenzfähiges Feld, mit fester Phasenbeziehung. Es kann in guter Näherung durch eine ebene Welle \vec{E}_p beschrieben werden. Dieses Feld induziert ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ durch Polarisation von Molekülen:

$$\vec{\mu} = \overline{\alpha} \vec{E}_p. \quad (2.6)$$

Da in dieser Arbeit die Lichtwellenlänge λ wesentlich größer als der Durchmesser der Streuzentren d der beobachteten Objekte von Molekülen oder kleinen Partikeln ist, (also $\lambda \gg d$), gilt der Grenzfall der Rayleigh-Streuung. Die im Probenvolumen abgetastete Längenskala wird hierbei durch die inverse Streulänge bestimmt, welche als Proportionalität zum Impulsübertrag $|\vec{k}_i - \vec{k}_f| = \vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ ausgedrückt werden kann. Der Winkel θ ist hierbei der Streuwinkel zwischen Strahl und Detektor in der Streuebene. Gestreut wird nur, wenn auf der Skala der Streulänge ein Kontrast besteht. Dieser kann durch eine Fluktuation in der Dichte der streuenden Moleküle entstehen oder durch unterschiedliche Ausrichtung der anisotropen Polarisationsensoren hervorgerufen werden.

Im Fall gleichmäßiger Ausrichtung und homogener Dichte auf der Längenskala von \vec{q}^{-1} gibt es zu jeder gestreuten Kugelwelle eine andere Kugelwelle, die mit dieser destruktiv interferiert. In diesem Fall wird keine Streuamplitude detektiert. Teilweise konstruktive Interferenz kann auftreten, wenn Dichteunterschiede oder unterschiedliche Ausrichtungen der Polarisationsensoren vorhanden sind, die Kontrast für Streuung ermöglichen. Für die dynamische Lichtstreuung ist aber nicht der statische Fall von Streuung interessant, sondern die zeitabhängigen Fluktuationen der Tensororientierungen und Dichte, weil diese die dynamische Information enthält. Diese Dynamik kann mit durch die spektrale Dichte des Streulichtes beschrieben werden, die über die Autokorrelation von Fluktuationen der Polarisierbarkeit

$$\delta \alpha_{if}(\vec{q}, t) = \sum_j \alpha_{if}^j(t) \exp(i\vec{q}\vec{r}_j(t)) \quad (2.7)$$

gegeben ist. Die Dynamik steckt in der Autokorrelationsfunktion von $\delta\alpha_{if}(\vec{q}, t)$, wobei $\alpha_{if}^j = n_i\alpha_{if}^j n_f$ das Übergangsmatrixelement des Polarisationsensors vom Anfangspolarisationszustand n_i zum Endpolarisationszustand n_f ist. Die molekulare Dynamik kann mit Hilfe der Projektion des zeitabhängigen Polarisationsensors $\alpha_{if}(t)$ mit einer Feldkorrelationsfunktion

$$\langle E_s(0)E_s(t)^* \rangle = I_{if}^\alpha(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \langle \alpha_{if}^j(0)\alpha_{if}^j(t) \exp(i\vec{q}[\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]) \rangle \quad (2.8)$$

ausgedrückt werden, wobei E_s das einfach gestreute (single scattered) elektrische Feld ist. Hierbei wurde bereits auf den Selbstanteil (self-intermediate scattering function) $\exp(i\vec{q}[\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)])$ reduziert und Kreuzkorrelationsterme $\exp(\dots)$ mit $i \neq j$ vernachlässigt, was für verdünnte Streuzentren und Einzelstreuung eine gute Näherung ist, für dichte Flüssigkeiten jedoch genauer Betrachtung bedarf, siehe Abschnitt 2.3 und 2.5. Integriert man nun über alle Streuzentren j , ergibt sich

$$I_{if}^\alpha(\vec{q}, t) = \langle N \rangle \langle \alpha_{if}(0)\alpha_{if}(t) \rangle F(\vec{q}, t). \quad (2.9)$$

Es ist zu sehen, dass die Streustärke von der Anzahl der Streuzentren $\langle N \rangle$ abhängt. Für die Intensität der Rayleigh-Streuung gilt $I \propto \omega^4$. Die Feldkorrelationsfunktion teilt sich in einen Dichte-Anteil $F(\vec{q}, t)$ und einen orientierungsabhängigen Anteil $\langle \alpha_{if}(0)\alpha_{if}(t) \rangle$ auf. Um die Orientierungskorrelation besser zu fassen, betrachtet man den Polarisationsensor beschrieben in seinem Hauptachsensystem mit der Hauptachsen-Komponente α_{\parallel} und den Orthogonalen-Komponenten α_{\perp} . Der Einfachheit halber wird ein symmetrischer Kreisel $\alpha_{yy}\alpha_{zz}$ angenommen.

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Der Polarisationsensor kann nun in die Spur des Tensors α , die den isotropen Anteil angibt und β , den optisch anisotropen Anteil, aufgeteilt werden.

$$\alpha \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) \quad \text{und} \quad \beta \equiv (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.11)$$

Es stellt sich heraus, dass sich die Feldkorrelationsfunktion räumlich so in zwei Teile zerlegen lässt. Hierzu ist in Abbildung 2.1 eine Prinzipskizze des Streuvorgangs dargestellt, in dem der Laserstrahl mit einfallenden Polarisationsrichtungen V und H zur Streuebene auf die Probe trifft. Zwischen dem Laserstrahl und dem vom Detektor eingefangenen Streulicht befindet sich der Streuwinkel θ . Das Feld des Primärstrahls und im Detektor kann je nach Stellung der Polarisationsfilter verschiedene Polarisationszustände zueinander haben. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist der Laser möglichst rein vertikal polarisiert (V) zur Streuebene. Ist der Polarisator vor dem Detektor (Analysator genannt) vertikal (V) zur Streuebene (Tischplatte) eingestellt, wird

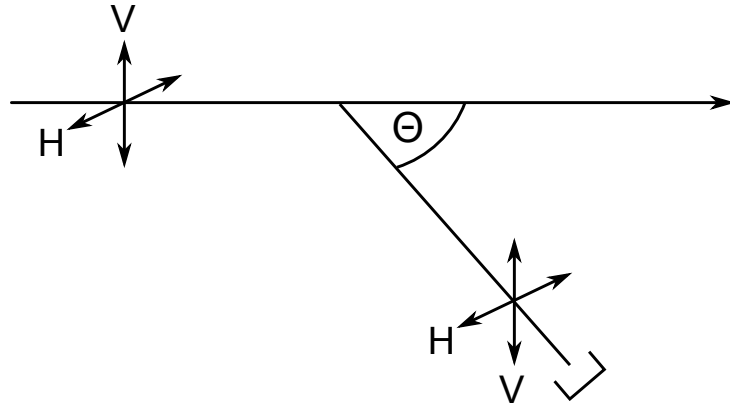


Abbildung 2.1.: Prinzipdarstellung des Streuvorgangs mit vertikaler und horizontaler Polarisationskomponente des Laserstrahls und des gestreuten Lichts bezüglich der horizontalen Streuebene.

dies VV-Geometrie genannt; ist er horizontal zur Streuebene eingestellt, nennt man dies VH-Geometrie.¹

Die messbaren VV- und VH-Intensitätskorrelationsfunktionen können als

$$I_{VV}(\vec{q}, t) = \langle N \rangle \left\{ \alpha^2 + \frac{4}{45} \beta^2 \phi_2(t) \right\} F(\vec{q}, t) \quad (2.12)$$

und

$$I_{VH}(\vec{q}, t) = \frac{1}{15} \langle N \rangle \beta^2 \phi_2(t) F(\vec{q}, t) \quad (2.13)$$

geschrieben werden [26]. Die Rotationskorrelationsfunktion ϕ_2 ist dann als die bereits in Gleichung (2.1,2.2) erwähnte Orientierungskorrelationsfunktion des 2. Legendre-Polynoms gegeben und beschreibt $\langle \alpha_{if}(0) \alpha_{if}(t) \rangle$, (Gleichung (2.9)) die sowohl Informationen über die kollektive Dynamik als auch die Dynamik der isolierten Moleküle enthält. Es ist festzustellen, dass im typischen Fall ohne optische Anisotropie ($\beta = 0$) keine VH Intensität vorhanden ist (auch optisch isotrope Moleküle können aufgrund von induzierten Effekten VH Intensität streuen). Bei isotropen Molekülen ist die Korrelation in der VH-Geometrie, von der optischen Anisotropie β dominiert. Es wird vorausgesetzt, dass $F(\vec{q}, t)$ in guter Näherung statisch ist. Für molekulare Reorientierung gilt dies, da bei einem Streuvektor $\vec{q} \approx 0$ gemessen wird. In der VV-Geometrie dominiert der optisch isotrope Teil α und wird nur mit einem kleinen additiven Anteil von ϕ_2 modifiziert, falls eine Anisotropie ($\beta \neq 0$) existiert.

Für die einfachste Anwendung der dynamischen Lichtstreuung betrachtet man eine diffusive Bewegung verdünnter Partikel in Lösung. Bezogen auf Gleichung (2.12) gilt für $F(\vec{q}, t) = \exp(-q^2 D_T t)$ mit dem Translations-Selbstdiffusionskoeffizienten D_T und $\phi_2(t) = \exp(-6 D_R t)$ mit dem Rotations-Selbstdiffusionskoeffizienten D_R . Für diese gelten in einfachen Fällen die Zusammenhänge der Stokes-Einstein-Gleichung und der Stokes-Einstein-Debye-Gleichung

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad \text{und} \quad D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta R_H^3} \quad (2.14)$$

¹ Die Einstellungen VH und HV liefern das selbe Ergebnis, während für VV eine andere Abhängigkeit als für HH gilt, siehe auch [26].

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der temperaturabhängigen Viskosität η und dem hydrodynamischen Radius R_H . Die Lichtstreuung wird daher oft für die Bestimmung hydrodynamischer Radien, z.B. von Kolloidteilchen, verwendet ("particle sizing").

Es stellt sich die Frage, wie im allgemeinen die Feldkorrelationsfunktion in Verbindung zu der zu untersuchenden Dynamik steht. Die eigentliche Dynamik von gelösten Teilchen oder Molekülen ist in der Feldkorrelation $g_1(t) = \langle E_s(0)E_s(t) \rangle$ enthalten. Direkt gemessen werden kann aber nur die Intensitätskorrelationsfunktion $\langle I(0)I(t) \rangle$. Die Siegert-Relation [27] stellt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Intensitäts- und Feldkorrelationsfunktion her. Um zunächst den einfachen Fall zu diskutieren, wird vorerst angenommen, dass ein homodynes Experiment durchgeführt wird. Es wird also nur das einfach gestreute Licht E_s aus der Probe detektiert. Zunächst wird eine nicht normierte Intensitätskorrelationsfunktion

$$\langle I(0)I(t) \rangle = B \langle |E_s(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle \quad (2.15)$$

gemessen. Das elektrische Feld ist hierbei die Summe der gestreuten elektrischen Felder $E_s(t) = \sum_n E^n$ und B eine beliebige Amplitude. Das elektrische Feld fluktuiert um den Mittelwert Null und seine Fluktuationen sind gaußverteilt. Sind die elektrischen Felder einzelnen Streuzentren E^n statistisch unabhängig, wie bei Einzelstreuung und verdünnten Streuzentren gegeben, sind alle Momente höher als die Varianz Null. Wird die Intensitätskorrelationsfunktion in Momenten der Feldkorrelationsfunktion entwickelt, werden alle höheren Momente Null. Dies wird auch als die Gaußsche Näherung bezeichnet [26]:

$$\langle I(0)I(t) \rangle = I_2(t) = |I_1(0)|^2 + |I_1(t)|^2. \quad (2.16)$$

Nach Definition der normierten Intensitätskorrelationsfunktion

$$g_2(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{I^2} \quad (2.17)$$

und der normierten Feldkorrelationsfunktion

$$g_1(t) = \frac{\langle E(0)E(t) \rangle}{E^2} \quad (2.18)$$

kann die in der Lichtstreuung gebräuchliche Form der Siegert-Relation aufgeschrieben werden

$$g_2(t) = 1 + \Lambda g_1(t)^2. \quad (2.19)$$

Λ wird oft als Geometrie-Faktor oder Kohärenzflächenfaktor bezeichnet, der im Idealfall Eins ist und in Abschnitt 3.3.3 näher diskutiert wird.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei einer gründlichen Diskussion des Streumechanismus auch induzierte Effekte höherer Ordnung bedacht werden müssen, bei denen die Polarisierbarkeit durch Interaktionen wie Kollisionen oder dipolare Interaktionen mit Nachbarmolekülen beeinflusst wird. In der Vergangenheit wurde der Einfluss von Dipolinteraktionen kontrovers diskutiert [28, 29]. Inzwischen besteht weitgehend Konsens darüber, dass das Messsignal der depolarisierten Lichtstreuung durch die Reorientierung des Polarisierbarkeitstensors im Falle von optisch anisotropen Molekülen dominiert [28].

2.2 Tandem-Fabry-Perot-Interferometer (TFPI)

Während die zeitabhängigen Fluktuationen der optischen Anisotropie durch die PCS zugänglich sind, misst TFPI die spektrale Dichte $S(\omega) = \text{Re}(\hat{S}(\omega))$ der selben Fluktuationen, wenn die depolarisierte Rückstreugeometrie verwendet wird. Von der Spektraldichte ausgehend, kann eine verallgemeinerte Suszeptibilität, über

$$\chi''_{\text{DDLS}}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \frac{S_{\text{DDLS}}(\omega)}{n(\omega, T) + 1} \approx \frac{\omega}{k_B T} S_{\text{DDLS}}(\omega) \quad (2.20)$$

berechnet werden, mit $n(\omega, T) = (\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^{-1}$ dem Bose-Faktor. Die verwendete Näherung $k_B T \gg \hbar\omega$ ist im klassischen Grenzfall gültig (Vergleiche Gleichung (2.4) und (2.5)).

Die Experimentelle Herausforderung bei der TFPI besteht darin die Spektraldichte vom GHz bis zum THz Frequenzbereich mit einer Auflösung von einigen wenigen GHz zu messen, wobei die verwendete Strahlung in der Größenordnung von 500 THz ist. Die Hauptkomponenten eines solchen Messinstruments sind zwei parallele Spiegel mit Abstand L , auch bekannt als Fabry-Perot-Interferometer (FPI). Ein FPI transmittiert einfallende Strahlung einer Wellenlänge λ , wenn die Bedingung $\lambda = 2L/n$ erfüllt ist, mit n der Transmissionsordnung. Die zugehörige Transmissionsfunktion ist durch

$$T(\lambda) = \frac{T_0}{1 + (4F^2/\pi^2) \sin^2(2\pi \nu L/c)} \quad (2.21)$$

gegeben. Hierbei ist ν die Frequenz der Strahlung und F die Finesse, welche den Grad der Oberflächenrauigkeit und Reflektivität angibt. Gleichung (2.21) führt zu äquidistanten Transmissionslinien und der Abstand $\Delta\nu = c/(2L)$ zwischen unterschiedlichen Transmissionslinien ist als freier Spektralbereich (FSR) bekannt. Die spektrale Auflösung ist gegeben durch die Breite der Transmissionslinie $\delta\nu = \Delta\nu/F$. Um mit dem FPI ein Spektrum aufzunehmen, wird der Spiegelabstand L kontinuierlich geändert um die Frequenz der Transmission zu variieren. Dies geschieht typischerweise zwischen 0,5 und 2 μm .

Für das Messen von Lichtquellen mit einem breiten Spektrum ist diese Anordnung ungeeignet, da der FSR eher klein zu benachbarten Interferenzordnungen ist und höhere Ordnungen signifikant zur Intensität des transmittierten Lichts beitragen.

Gelöst wird dies durch die Verwendung von zwei FPIs, die aufeinander abgestimmt, eine gemeinsame Transmission ermöglichen. Das zweite FPI arbeitet jedoch bei einem anderen Spiegelabstand. Durch die leicht unterschiedlichen Spiegelabstände der FPI mit L_1 und L_2 , sind die beiden FSRs leicht verschieden, sodass eine Transmission höherer Ordnung erst erfolgt, wenn die höhere Ordnung beider FPIs übereinstimmt. In einer solchen Konfiguration, die als Tandem FPI bekannt ist, werden beide FPIs gleichzeitig durchgestimmt und es stellt sich heraus, dass eine gemeinsame Verschiebung der Transmissionsfrequenz erreicht wird, wenn bei der Änderung des Spiegelabstandes $\delta L_1/\delta L_2 = L_1/L_2$ beibehalten wird. Auf diese Weise kann der resultierende effektive FSR, d.h. der Abstand zwischen zwei Transmissionslinien im TFPI erheblich verbessert werden gegenüber einem einzelnen FPI, während die spektrale Auflösung $\delta\nu$ in etwa

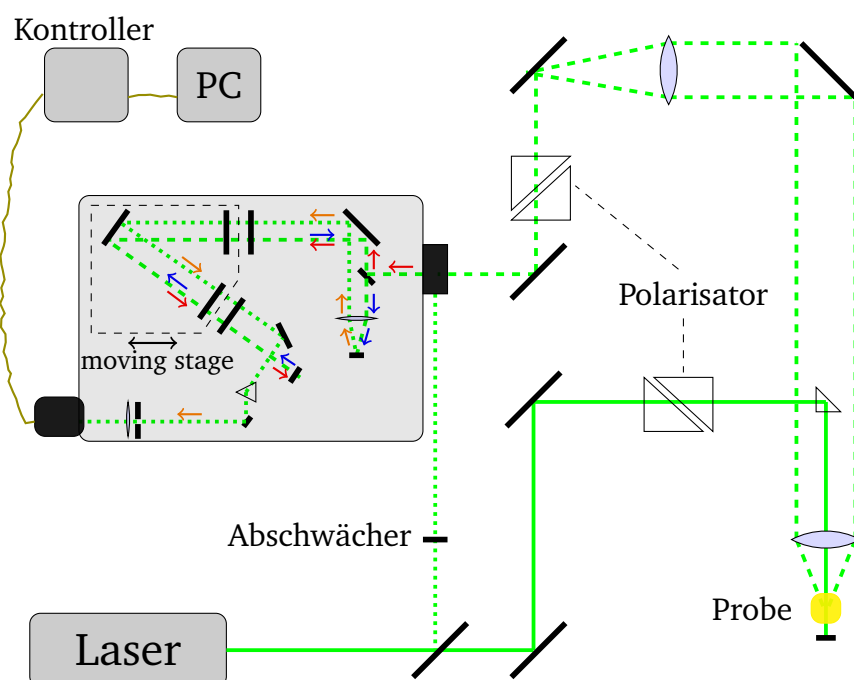


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Tandem-Fabry-Perot Spektrometers. Ein Teil des Laserstrahls wird direkt in das TFPI als Referenz eingespeist und dient zur Stabilisierung. Der Hauptstrahl passiert einen Polarisator und ein kleines Prisma, bevor er in die temperaturkontrollierte Probe fokussiert wird. Das zurückgestreute Licht wird defokussiert, passiert das Prisma und wird erneut fokussiert, bevor es durch den Analysator in das TFPI eintritt. Innerhalb des TFPI ist der optische Weg vereinfacht, jeder FPI wird dreimal vom gestreuten Licht durchlaufen, wie durch die Pfeile angezeigt, und die Wellenlänge wird entsprechend dem jeweiligen Spiegelplattenabstand gewählt. Die jeweiligen Intensitäten werden mit einer Photodiode aufgenommen. Abbildung erstellt von Florian Pabst [30]

gleich bleibt. Im hier verwendeten Aufbau ist der kombinierte effektive FSR so, dass eine Transmission erst bei $n \pm 20$ erreicht wird. Diese wiederum kann unterdrückt werden, indem ein Bandpassfilter verwendet wird, um bekannte Artefakte in den resultierenden Spektren zu vermeiden [31–33].

In der Praxis ist es natürlich keine triviale Aufgabe, die Spiegel parallel zu halten, während gleichzeitig der Abstand geändert wird um verschiedene Spektralbereiche abtasten zu können. Darüber hinaus erfordert das TFPI eine aktive Vibrationsisolierung und es ist notwendig eine ausreichende Temperaturstabilität zu gewährleisten. Das am weitesten verbreitete und im Handel erhältliche Gerät dieser Art ist das Scan-Multipass-Tandem Fabry-Perot-Interferometer von J. Sandercock, welches auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Eine schematische Abbildung des verwendeten TFPI ist in Darstellung 2.2 zu sehen. Typischerweise werden mehrere FSRs kombiniert, um die DDLS-Spektraldichte in einem Frequenzbereich von etwa 200 MHz bis etwa 3 THz zu erhalten, wie in Messungen an 1-Phenyl-1-Propanol zu sehen ist (vergleiche Abbildung 5.5).

2.3 Breitbandige Dielektrische Spektroskopie (BDS)

Die breitbandige dielektrische Spektroskopie (BDS) ist eine etablierte und robuste Methode um molekulare Dynamik zu erfassen. Mit Standardverfahren kann in einem Frequenzbereich von 10^{-5} bis 10^7 Hz mit der Probe in einem einfachen Plattenkondensator gemessen werden, mit etwas mehr Aufwand auch bis in den GHz-Bereich. Die BDS wird hier vorgestellt, da sie sich als Breitbandmethode sehr gut eignet, um mit der PCS kombiniert zu werden.

In der dielektrischen Spektroskopie wird die kollektive Reorientierung permanenter Dipolmomente gemessen. Dabei wird für ein zeitabhängiges externes elektrisches Feld $\vec{E}(t)$ die Polarisationsantwort des Dielektrikums gemessen. Die Relaxationsprozesse im Material hängen von der Frequenz, das heißt der Änderung des elektrischen Feldes, ab. Im Fall eines linearen, homogenen und isotropen dielektrischen Mediums kann man für ein periodisches elektrisches Feld der Frequenz ω schreiben:

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 (\hat{\epsilon}(\omega) - 1) \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 \hat{\chi}(\omega) \vec{E}(\omega). \quad (2.22)$$

Dies definiert eine frequenzabhängige dielektrische Suszeptibilität $\hat{\chi}(\omega)$ oder eine dielektrische Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega)$ mit ϵ_0 als Permittivität des Vakuums.

Es ist dabei zu beachten, dass die dielektrische Permittivität, oder auch das Gegenstück der Zeitdomäne, die dielektrische Antwortfunktion, eine Materialeigenschaft ist und damit unabhängig von Form und Größe des Dielektrikums (eine thermodynamisch intensive Größe).

Die Polarisation sowie das elektrische Feld (Maxwell-Feld), vergleiche mit Gleichung (2.22), hängen von der Form des Feldes ab, wenn man die langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Es kann dabei problematisch sein, die Autokorrelationsfunktion der molekularen Dipolmomente $C_\mu(t) = \langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle$ zu messen, wenn $\hat{\epsilon}(\omega)$ nicht nur von den mikroskopischen Gleichgewichtseigenschaften des Systems abhängt sondern auch von der Geometrie.

Um eine Verbindung zwischen der molekularen Dynamik und den Gleichgewichtsfluktuationen herzustellen, betrachtet man Fluktuationen des makroskopischen Dipolmoments $\delta \vec{M}(t) = \vec{M}(t) - \langle \vec{M} \rangle$, welches die Summe der permanenten molekularen Dipolmomente $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i(t)$ ist, dessen Fluktuationen mittels Korrelationsfunktion $\langle \delta \vec{M}(t) \cdot \delta \vec{M}(0) \rangle$ beschrieben werden können. Diese Autokorrelationsfunktion kann durch das Fluktuations-Dissipationstheorem mit der dielektrischen Antwortfunktion des Systems zu einem Vakuumfeld E_0 in Verbindung gebracht werden, das nur aus einer externen Ladungsverteilung im Gegensatz zum Maxwellfeld Gleichung (2.22) besteht. Dadurch ist jede Verbindung zwischen $\langle \delta \vec{M}(t) \cdot \delta \vec{M}(0) \rangle$ und der intensiven Größe wie $\hat{\epsilon}(\omega)$ abhängig von der Form des Dielektrikums, wobei $\langle \delta \vec{M}(t) \cdot \delta \vec{M}(0) \rangle$ keine intensive Größe ist. Sobald eine Form für eine bestimmte Probengeometrie festgelegt ist (normalerweise ein unendlich ausgedehntes Probenvolumen), kann eine um die Formabhängigkeit reduzierte mikroskopische Korrelationsfunktion $\langle \delta \vec{M}(t) \cdot \delta \vec{M}(0) \rangle$ erhalten werden.

Für eine mikroskopische Korrelationsfunktionen mit n Dipolmomenten in einem sphärischen Volumen mit einem Referenzdipolmoment, bei dem die verbleibenden $N-n$ Moleküle als ein dielektrisches Kontinuum betrachtet werden und das Volumen im Vergleich zum gesamten Probenvolumen klein ist, sodass das durchschnittliche Moment

nur von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen abhängt, kann eine mikroskopische Korrelationsfunktionen geschrieben werden als

$$\Phi_{\text{mic}}(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_i(0) \cdot \sum_j^n \vec{\mu}_j(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}_i(0) \cdot \sum_j^n \vec{\mu}_j(0) \rangle}, \quad (2.23)$$

die dann identisch mit Gleichung (2.2) für $\ell = 1$ ist. So kann das Fluktuations-Dissipations-Theorem eine von Probenvolumen unabhängige Form annehmen

$$(\hat{\epsilon}(\omega) - \epsilon_\infty) \frac{g(\omega)}{\Delta\epsilon} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi_{\text{mic}}(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (2.24)$$

Hierbei ist $g(\omega)$ der interne Feldfaktor. Dieser kann durch leicht unterschiedliche Ansätze berechnet werden [34–36], siehe auch weitere Review-Artikel [37, 38]. In vielen Fällen ist $g(\omega) \approx 1$ eine sinnvolle Abschätzung.

Auch wenn diese Beziehungen unabhängig von der Form des makroskopischen Probenvolumens sind und $\Phi_{\text{mic}}(t)$ nur kurzreichweitige Korrelationen enthält, vergleiche Gleichung (2.23), wird in der dielektrischen Spektroskopie immer noch eine kollektive Größe gemessen. Tatsächlich teilt sich die mikroskopische Korrelation in einen Autokorrelations- und einen Kreuzkorrelationsteil auf;

$$\Phi_{\text{mic}} = \frac{1}{g_K \mu^2} \left(\langle \vec{\mu}_i(0) \cdot \vec{\mu}_i(t) \rangle + \langle \vec{\mu}_i(0) \cdot \sum_{i \neq j} \vec{\mu}_j(t) \rangle \right), \quad (2.25)$$

mit dem Kirkwood-Fröhlich Korrelationsfaktor

$$g_K = 1 + \langle \vec{\mu}_i(0) \cdot \sum_{i \neq j} \vec{\mu}_j(0) \rangle / \mu^2, \quad (2.26)$$

der den statischen Kreuzkorrelationsanteil quantifiziert [39, 40].

Meistens wird der zeitabhängige Kreuzkorrelationsanteil in Gleichung (2.25) vernachlässigt oder angenommen, dass die Zeitabhängigkeit der Kreuzkorrelationen durch die der dipolaren Autokorrelationsfunktion selbst abgeschätzt werden kann [41]. Gerade in Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen, in denen supramolekulare Strukturen entstehen können, sind Kreuzkorrelationen nicht zu vernachlässigen und benötigen eine angemessene Behandlung.

Die dielektrische Relaxationsstärke $\Delta\epsilon(T)$ in Gleichung (2.24) hängt davon ab, wie viele permanente Dipolmomente ausgerichtet werden können und wie stark die Dipolmomente durch die Temperatur selbst fluktuieren. Mit sinkender Temperatur richten sich Moleküle stärker aus, da die Bewegung durch die Temperatur abnimmt, die eine Ausrichtung verhindert. Die temperaturabhängige Relaxationsstärke der BDS $\Delta\epsilon(T)$ folgt deshalb grundsätzlich erst einmal einem Curie-Gesetz $\Delta\epsilon(T) \propto 1/T$. Durch zusätzliche ordnungsbildende Effekte können Abweichungen davon entstehen, die beispielsweise zu einem Curie-Weiss-Verhalten $\Delta\epsilon(T) \propto 1/(T - T_c)$ führen können, mit T_c der Curie-Temperatur.

Der Kirkwood-Faktor kann mit Hilfe der Kirkwood-Fröhlich-Formel und der temperaturabhängigen Dichte $\rho(T)$ aus der dielektrischen Spektroskopie mit der statischen Permittivität ϵ_s und der Permittivität aufgrund induzierter Dipolmomente ϵ_∞ über

$$g_K \mu^2 = \frac{9\epsilon_0 k_B T M}{N_A \rho(T)} \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (2.27)$$

bestimmt werden [39, 42, 43], mit der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , der molaren Masse M und der Avogadrokonstante N_A .

Die Reorientierung der molekularen Dipolmomente $\phi_{\text{mic}}(t)$ kann durch die dielektrische Funktion oder Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega)$ beispielsweise mittels der komplexen Impedanz eines Kondensators erhalten werden. Es wird eine frequenzabhängige elektrische Wechselspannung angelegt und daraufhin der Strom amplituden- und phasenabhängig gemessen

$$\hat{U}(t, \omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad \text{und} \quad \hat{I}(t, \omega) = \exp(i(\omega t + \phi)) \quad (2.28)$$

um daraus die Impedanz zu bestimmen

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{1}{i\omega \hat{C}(\omega)} = \frac{1}{i\omega \hat{\epsilon}(\omega) C_0}, \quad (2.29)$$

die mit der gesuchten Permittivität $\hat{\epsilon}$ zusammenhängt. Abbildung 2.3 zeigt einen typischen Messaufbau für dielektrische Spektroskopie mit Kondensator, Generator und Phasen sensitiver Detektion.

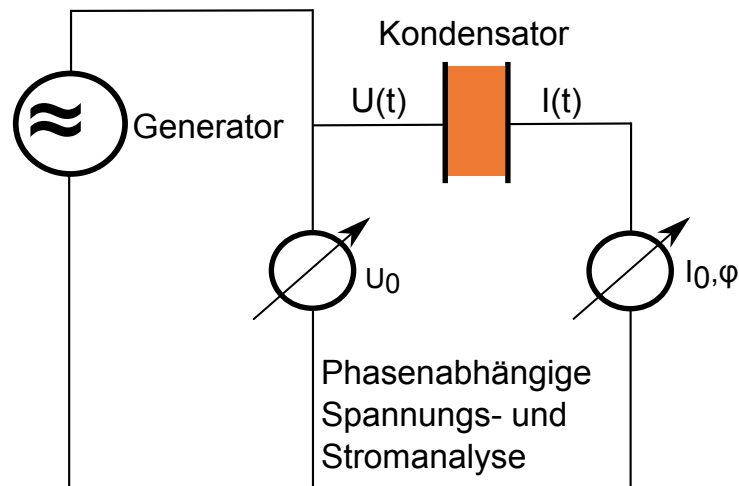


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung eines dielektrischen Spektroskopie Aufbaus.

Im Bereich von 10^{-3} Hz bis 10^7 Hz können dielektrische Spektren mit einem Novocontrol Alpha-N Analyzer aufgenommen werden. Es wurde eine Probenzelle mit $50 \mu\text{m}$ Plattenabstand verwendet die konstruiert wurde nach dem Vorbild von [44] und auch beschrieben wird in [45]. Die Temperatur des Alpha Analyzers wurde durch einen Stickstoff-Kontaktgas-Kryostaten (Novocontrol Quattro) kontrolliert.

Um im mittleren Frequenzbereich zwischen 10^{-6} Hz und 10^9 Hz zu messen, wird ein HP-4191A RF Impedanz Analysator verwendet. Dabei wird für eine gute Auflösung im Bereich der Hochfrequenzflanke des Messfensters eine Koaxialzelle verwendet und für die niedrigeren Frequenzen eine Kondensatorzelle betrieben, beide beschrieben in [45]. Die Temperatur des Impedanz Analysators wurde in einem Eigenbau-Kryosystem mit einem Eurotherm-Regler kontrolliert.

Die für die Zeitdomänenmessung verwendete Anlage ist ein modifizierter Sawyer-Tower-Aufbau, der in [46, 47] beschrieben wird. Sie arbeitet in einem Zeitbereich von $20\text{ }\mu\text{s}$ bis zu 10^5 s. Zur Messung wird ein konstantes elektrisches Feld an zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren angelegt. Es handelt sich um einen Referenz- und einen Probenkondensator. Das Feld wird solange angelegt, bis die permanenten Dipole der Probe möglichst vollständig ausgerichtet sind. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichts mit Hilfe des elektrischen Feldes, wird das Feld abgeschaltet und die Antwort $\Delta\epsilon\phi(t)$ am Referenzkondensator aufgenommen. Als Kühlsystem wird ein Cryovac System mit Temperaturkontroller verwendet.

2.4 Temperatur-Kalibrierung der Techniken

Für eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messungen ist eine genaue Ermittlung der Temperatur nötig. Dies ist insbesondere wichtig, da nahe der Glasübergangstemperatur T_g viele der Substanzen eine hohe "Fragilität" aufweisen und sich Korrelationszeiten leicht innerhalb von $\Delta T = 1$ K um eine Dekade oder mehr verschieben. Für die Vergleichbarkeit ist es folglich notwendig, eine hohe relative Temperaturgenauigkeit in allen verwendeten Methoden von ca. 0,5 K zu erreichen. Diese Kalibrierungen wurde zum großen Teil im Rahmen der Masterarbeit [48] und Doktorarbeit [49] von Florian Pabst durchgeführt. Dabei ist es beispielsweise wichtig, die Heizleistungsabhängigkeit der Temperatur in der realen Probenzelle zu ermitteln.

Die Kalibrierung muss in einer der Messung möglichst ähnlichen Situation durchgeführt werden, da kleinste Unterschiede zu entscheidenden Fehlern führen, die eine Vergleichbarkeit verhindern. Leichte Änderungen der Geometrie, des Gasdurchsatzes oder der Gastemperatur führen schnell zu Abweichungen der Größenordnung 1 K. Die Erfahrung zeigt, dass kleinste Unterschiede in der Geometrie zu deutlich anderen thermischen Gleichgewichten in der Apparatur und der Probe führen können.

Für die dielektrische Spektroskopie mit dem Stickstoff-Kontaktgas-Kryostaten (Novocontrol Quattro) konnte in der original Probenzelle kein Sensor am Ort der Probensubstanz platziert werden. Um dennoch eine vergleichbare Situation zu schaffen, wurde mittels einer Zellen-Attrappe, die mit drei Temperatursensoren möglichst nahe der eigentlichen Probe positioniert wurden, eine Kalibrierung durchgeführt. Dabei wurden alle drei Sensoren gleichzeitig vermessen und eine gemeinsame Kalibrierung ermittelt. Die Sensoren wurden danach in den anderen Apparaturen verwendet und ihre relativen Abweichungen berücksichtigt. Die Sensoren wurden sowohl im Cryovac Kryostaten System des Zeitdomänenspektrometers als auch im Solvationsaufbau und im Kryostaten des TFPI verwendet um Eichungen zu erhalten.

In der Lichtstreuung wurde einer der Sensoren direkt ins Probenvolumen eingebracht. Dies wurde mittels eines speziell dafür gefertigten Deckels für die Probenzelle umgesetzt, der mit Stycast, Zweikomponenten-Epoxidharz-Kleber und Vakuum-Wärmeleitpaste Apiezon N abgedichtet wurde. Es wurde bei verschiedenen Heizleistungen Kalibrierungen durchgeführt, da unterschiedliche Verhältnisse von Gastemperaturen, Kühlmittelmenge und Heizleistung der Heizpatrone zu unterschiedlichen Temperaturen im Streuvolumen führen. Bei einem gut evakuierten Heber und einer Heizleistung von 5 % ist die Kalibrierung genauer als ca. 0,5 K und beträgt für die eckige Messing-/Kupfer-Zelle (siehe Abbildung 3.10 c))

$$T_{\text{real}} = 0,9901 T_{\text{set}} + 3,02 \quad (2.30)$$

und ist für die runde Kupfer-Zelle durch (siehe Abbildung 3.10 b))

$$T_{\text{real}} = 1,0213 T_{\text{set}} - 1,27 \quad (2.31)$$

gegeben.

2.5 Kombination von DDLS und BDS

Ausgangspunkt für die vergleichende Analyse von dielektrischer Spektroskopie und depolarisierter Lichtstreuung ist die Einzelmolekül-Korrelationsfunktion der verschiedenen Ordnungen ℓ :

$$C_\ell(t) = \langle P_\ell(\vec{u}_i(t)\vec{u}_i(0)) \rangle. \quad (2.32)$$

Es gibt keine allgemeine Beziehung zwischen Korrelationsfunktionen verschiedener Ordnung ℓ , da eine solche Beziehung voraussetzt, dass die zugrunde liegenden Geometrien der stochastischen Prozesse bekannt sind. Ermittelt man mit Hilfe verschiedener Messmethoden Korrelationsfunktionen mit verschiedenen Legendre-Polynomen ℓ , ermöglicht die zugrundeliegende ℓ -Abhängigkeit Mechanismen zu identifizieren. Im Fall von isotoper Rotationsdiffusion unterscheiden sich $\ell = 1, 2$ -Korrelationszeiten um den Faktor drei, $\tau_1 = 3\tau_2$, während im Fall von großwinkliger Reorientierung durch einen zufälligen Sprungprozess (random jump) die Korrelationszeiten unabhängig von der Ordnung ℓ werden [22]. Ist die molekulare Reorientierung auf kleine Winkel eingeschränkt, wie es beispielsweise bei sekundären Prozessen wie dem JG- β -Prozess der Fall ist, kann Gleichung (2.1) in der führenden Ordnung von θ entwickelt werden. Dies führt dazu, dass die relative Amplitude für die Ordnung $\ell = 2$ der PCS-Korrelationsfunktionen um einen Faktor drei größer ist für Ordnung $\ell = 1$ der BDS Korrelationsfunktion. Daher wird für die jeweiligen Suszeptibilitäten im Fall von Kleinwinkelprozessen

$$\chi''_{\text{BDS}}(\omega) = 3\chi''_{\text{DDLS}}(\omega) \quad (2.33)$$

erwartet [50–52].

Diese Überlegungen basieren auf den folgenden Annahmen. Die erste ist, dass der molekulare Polarisierbarkeitstensor gut als symmetrischer Kreisel approximiert werden kann, das heißt, dass eine der Hauptachsen sich stark von den beiden anderen Hauptachsen, die zueinander sehr ähnlich sind, unterscheidet. Weiterhin wird angenommen, dass das permanente Dipolmoment parallel zu einer der Hauptachsen des Polarisierbarkeitstensors liegt, was eine sehr spezielle Situation ist und nur sehr selten der Fall ist, oder dass die beiden Achsen zueinander unveränderlich sind. Dies erfordert, dass das Molekül keine internen Freiheitsgrade besitzt und dass die Reorientierungsprozesse isotrop sind. Dies ist nötig, damit die beiden Korrelationsfunktionen $\langle P_\ell(\cos \theta(t)) \rangle$ in beiden Methoden bezüglich des Winkels θ komplett gemittelt werden. In diesem Fall sind die Symmetrieeigenschaften für den Polarisierbarkeitstensor so stark, dass selbst ein gewichtetes Mitteln über die unterschiedlichen Hauptachsen die selbe Dynamik aufweist.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Frage, inwiefern wechselwirkungsinduzierte Effekte einen Einfluss auf die Lichtstreuexperimente haben. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt besprochen, dominiert die Reorientierung der optischen Anisotropie bei der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung mit optisch anisotropen Molekülen das Signal [28, 51], wobei wechselwirkungsinduzierte Effekte unter Umständen eine größere Rolle auf kürzeren Zeitskalen als der α -Relaxation spielen [29]. Für lange Zeitskalen scheinen diese Effekte auch bei optisch kaum anisotropen Molekülen vernachlässigbar zu sein, wie zum Beispiel bei Glycerin, wo bei DDLS Messungen die α -

Relaxation ohne ausgeprägte wechselwirkunginduzierte Effekte zu sehen ist [53]. Dennoch können im Zeitbereich schwacher Sekundärrelaxationen auch kleine Anteile von wechselwirkunginduzierten Mechanismen einen nicht vernachlässigbaren Beitrag liefern, auch wenn auf längerer Zeitskala die Reorientierung der Moleküle dominant ist.

Drittens ist zu beachten, dass Gleichung (2.1) eine einzelemolekulare Korrelationsfunktion darstellt und Kreuzkorrelationen vernachlässigt sind. Beide Methoden messen im Allgemeinen zunächst aber eine kollektive Korrelationsfunktion. Die Verbindung von kollektiven und einzelemolekularen Korrelationsfunktionen ist immer individuell zu betrachten. Statische Kreuzkorrelationen können durch den Kirkwood-Korrelationsfaktor quantifiziert werden, siehe Gleichung (2.26), wobei er für die dielektrische Spektroskopie aus der Kirkwood-Fröhlich Relation (2.27) berechnet werden kann. Für die Lichtstreuung kann eine ähnliche Beziehung definiert werden.

$$g_K^{\text{DDLs}} = 1 + \sum_{i \neq j} \langle P_2(\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j) \rangle \quad (2.34)$$

Es sei angemerkt, dass g_K^{DDLs} auch über den Zusammenhang zwischen depolarisiertem Rayleigh-Verhältnis und anisotroper Polarisierbarkeit zugänglich ist [54].

Intermolekulare Kreuzkorrelationen sind dafür bekannt, dass sie die Dynamik beeinflussen. Eine theoretische Behandlung dieses Phänomens wurde durch Madden und Kivelson [55] vorgeschlagen. Hierbei wird mit Hilfe des Kirkwood-Faktors und des dynamischen Korrelationsfaktors J_K eine quantitative Verbindung zwischen der einzelemolekularen Korrelationszeit τ_s und der kollektiven Korrelationszeit τ_c im einfachsten Fall durch

$$\tau_c \approx \frac{g_K}{J_K} \tau_s \quad (2.35)$$

hergestellt. Für $J_K \approx 1$ liefert dies im Fall positiver statischer Kreuzkorrelationen ($g_K > 1$) eine kollektive Korrelationszeit, die langsamer ist als τ_s . Die Beziehung wird gestützt durch Ergebnisse von Experimenten und Computer-Simulationen in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen [56, 57]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Monohydroxy-Alkohole bedeutet dies, dass sich die zu erwartenden Kreuzkorrelationen durch Wasserstoffbrücken gebundene supramolekulare Strukturen unterschiedlich stark über g_K^{BDS} und g_K^{DDLs} auf die Korrelationszeiten der zu erwartenden Prozesse auswirken.

3 Weiterentwicklungen der PCS

Ziel der Arbeit ist es, mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung molekulare Dynamik über den α -Prozess hinaus zu erfassen und zugrunde liegende Relaxationsmechanismen zu verstehen. Dies soll am Beispiel von Monohydroxy-Alkoholen geschehen, die neben der Hauptrelaxation sowohl einen β -Prozess als auch eine langsame Debye-Relaxation aufweisen. Wie bisher diskutiert, ist DDLS dabei als eine komplementäre Technik zur BDS nötig. Für die Untersuchung der molekularen Rotation ist die PCS vielversprechend, da sie prinzipiell die Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit sowohl in einem großen Zeitfenster zwischen Nanosekunden und Tagen messen kann als auch eine ähnliche Information über die Reorientierung der Moleküle wie die BDS liefert. Dabei ergänzen sich die Methoden wie in Abschnitt 2.5 beschrieben. Allerdings verlangen die PCS-Messungen eine ausreichende Auflösung, Stabilität und Störungsfreiheit. Zu Beginn der Arbeit war dies nicht möglich, da lange Messungen bei tiefen Temperaturen zu nichtreproduzierbaren Messungen von Korrelationsfunktionen führten, die stark mit Artefakten behaftet waren, sodass sie nicht verwertet werden konnten. Die vielen kleinen und großen Veränderungen und Überlegungen, die nötig sind, um erfolgreiche Messungen durchzuführen, sollen Thema dieses Kapitels sein.

Begonnen wird das Kapitel mit der Vorstellung der wichtigsten Komponenten der Anlage. Gesondert wird dabei zunächst auf die Faseroptik und dann ausführlich auf die Kameradetektion eingegangen. Kameras werden für die Messung von molekularer Dynamik bisher kaum eingesetzt, trotz ihrer zusätzlichen Möglichkeiten extrem lange Korrelationszeiten und nichtergodische Systeme zu erfassen. Hierfür werden sowohl die Möglichkeiten als auch die technischen Aspekte der Kameranutzung diskutiert. Anschließend werden die Herausforderungen thematisiert, die sich bei sehr schwachen Streuern ergeben und zu einem großen Teil in teilheterodyner Streuung resultieren. Zum Schluss werden die umfangreichen Quellen von Störungen analysiert und ihre Behandlung besprochen.

3.1 Hauptelemente

Ein Überblick über die wichtigsten Bauelemente ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Lichtquellen stehen zwei Laser mit verschiedenen Wellenlängen zur Verfügung. Ein luftgekühlter Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632 nm und einer Ausgangsleistung von ca. 30 mW sowie ein wassergekühlter Laser Verdi G2 mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer regelbaren Ausgangsleistung von 20 mW bis 2000 mW. Durch die Wahl der richtigen Wellenlänge kann z.B. in Substanzen mit Fluoreszenz deren Effekt verringert werden, wie zum Beispiel in ionischen Flüssigkeiten. Mit dem grünen Laser kann bei schwachen Streuern durch mehr Leistung mehr Streuung erzeugt werden.

Der Laserstrahl wird über zwei Spiegel in einer U-Anordnung Richtung Kryostat gelenkt. Dies ist praktisch für eine kompakte Bauform und ermöglicht einen günstigen Strahlweg für ein einfacheres Justieren. Der schon vorpolarisierte Strahl läuft nun

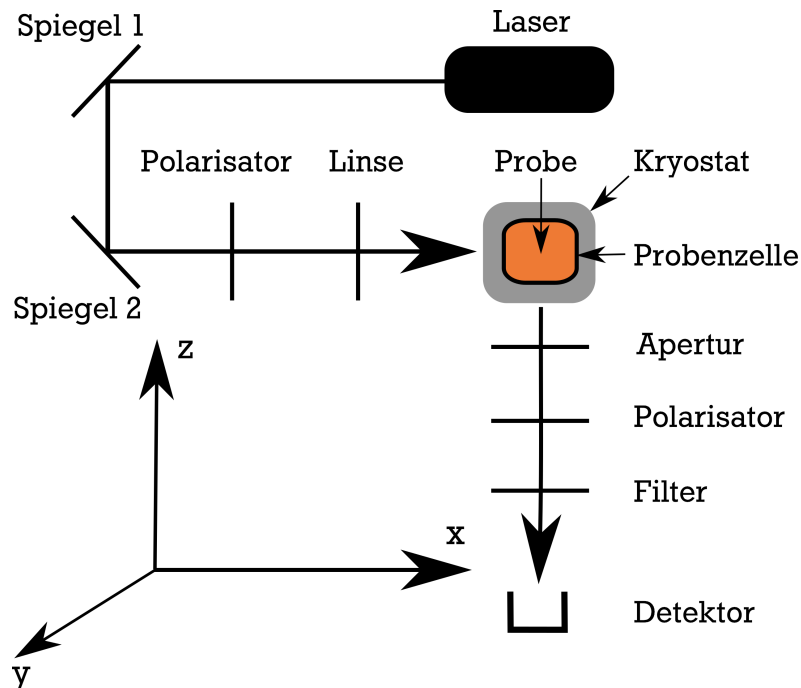


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des PCS Aufbaus mit Laser, Polarisator, Strahlformungsoptik bestehend aus Linse und Apertur. Außerdem sind der Kryostat und das Koordinatensystem gezeigt, das im Text verwendet wird. Das Detektionssystem kann auf einem Goniometer in der xz -Ebene verfahren werden.

durch einen Glan-Laser-Polarisator (mit einem Extinktionskoeffizienten von 10^{-6}), wo er nachpolarisiert wird und präzise vertikal polarisiert zur Streuebene weiter verläuft. Die genaue Polarisation ist nötig, um nachher die vertikale Komponente V und horizontale Komponente H genau unterscheiden zu können. Der polarisierte Strahl geht durch eine Linse mit Brennweite 30 cm, mit der der Strahl in die Probe fokussiert wird. Der Strahl passiert die entspiegelten Fenster der Vakuumhülle des Kryostaten bevor er in die Probe gelangt. Im Kryostaten ist ein Kaltfinger, an dem eine Küvette oder Probenzelle angebracht ist. Es handelt sich um einen KONTI-Kryostaten SPEKTRO A von CryoVac, der mit flüssigem Helium, flüssigem Stickstoff oder gasförmigem Stickstoff und je nach Kühlmittel zwischen 4 K und 450 K betrieben werden kann. Nach Passieren der Probe gelangt der Strahl durch ein weiteres entspiegeltes Fenster in eine Strahlfalle.¹ Das Streulicht verlässt die Probe durch ein weiteres Fenster und kann dort detektiert werden. Ein weiterer Polarisator (auch Analysator genannt) ermöglicht es, polarisiert in VV Streugeometrie oder depolarisiert in VH Geometrie zu messen. Danach wird noch ein schmalbandiger 2 nm SemRock Filter durchlaufen der aus dem Streulicht alle anderen Lichtquellen und Fluoreszenzlicht entfernt, aber unter Umständen auch Teile der schnellen Dynamik herausfiltert. Dies ist bei der Diskussion des Intercepts (Anfangswert der Korrelationsfunktion) zu berücksichtigen, siehe Abschnitt 3.4. Das Streulicht

¹ Wahlweise kann der letzte Fensterdurchgang vermieden werden, wenn die Strahlfalle direkt im Vakuum platziert wird. Dies reduziert Rückreflexe und der Laserstrahl wird stärker in der Strahlfalle fokussiert.

kann nun aus einem Winkel zwischen 30° und 150° mittels eines auf einem Goniometer montierten Detektors gemessen werden. Die eigentlichen Detektionsmöglichkeiten werden im nächsten Abschnitt behandelt. Zunächst wird besprochen, wie der Strahl justiert werden muss.

Ziel der Justage des Laserstrahls ist es, den Strahl exakt durch den Goniometermittelpunkt zu führen und ihn mit hoher Präzision parallel zur Tischplatte verlaufen zu lassen. Die Parallelität zum Tisch ist nötig, damit der Strahl auf der selben Höhe im Probenvolumen wie auch im Detektor ist, unabhängig davon, wohin der Detektor gerade durch den Goniometer bewegt wurde. Dass der Strahl exakt durch den Goniometermittelpunkt verläuft ist nötig, damit der Streuwinkel präzise bestimmt werden kann. Um diese Bedingungen zu erreichen, kann nun mit Hilfe der zwei Spiegel die Position des Strahls exakt eingestellt werden. Als Hilfsmittel stehen eine verstellbare Blende, die zwischen Spiegel und Kryostat auf einem x-Profil verfahren werden kann und ein Nadelpaar, welches auf dem Goniometer befestigt ist, zur Verfügung. Dieses Nadelpaar kann mikrometergenau positioniert werden und Beugungsmuster erzeugen, indem die feinen Spitzen in den Strahl gefahren werden. Dabei ist eine Nadel in horizontaler Ausrichtung zur Tischplatte angebracht und eine weitere vertikal zur Tischplatte ausgerichtet.

Als Vorbereitung werden bis auf die beiden Spiegel alle Bauelemente entfernt, die sich im zukünftigen Strahlengang befinden. Die Spiegel sind in Abbildung 3.1 dargestellt und lassen sich beide in z -Richtung mikrometerweise verfahren und getrennt um die z - und y -Achse rotieren. Mit Spiegel 1 wird der Laserstrahl so auf den zweiten Spiegel (vom Laser aus gezählt) gerichtet, dass er ungefähr auf der gewünschten Strahlhöhe ist (abhängig von Probenhöhe und Detektor) und etwa mittig auf Spiegel 2 fällt. Damit ist der erste Spiegel schon eingestellt.

Spiegel 2 ist wesentlich aufwändiger einzustellen. Mit ihm muss sichergestellt werden, dass der Strahl parallel zur Tischplatte (Streuebene, zx -Ebene) verläuft, durch den Goniometermittelpunkt führt und dabei parallel zur Tischkante (x -Achse) ist. Die Parallelität zur Tischkante und Tischoberfläche kann zunächst so gut wie möglich mit Hilfe der verschiebbaren Blende eingestellt werden. Die Blende wird so in Position und Größe eingestellt, dass der Strahl sie genau passiert, ohne am Blendenrand zu reflektieren. Verschiebt man die Position der Blende zwischen Spiegel und Kryostat, kann man fehlende Parallelität zur Tischplatte und Tischkante sehen, je nachdem, wo der Strahl auf die Blende trifft. Der Spiegel wird vorerst nur um die beiden Achsen z und y verstellt. Dies sollte möglichst genau eingestellt werden, damit die nächsten Schritte einfacher sind.

Für die Einstellung der Parallelität zur Tischplatte wird zunächst nur der Spiegel um die z -Achse rotiert und mit Hilfe der horizontalen Nadel zum Tisch fein eingestellt. Das Goniometer wird grob (bei Stellung 17°) so positioniert, dass die vertikal zur Tischplatte stehende Nadel in den Strahl fein justiert werden kann. Die Nadel wird dann fein verfahren, sodass es ein Beugungsmuster gibt. Dieses kann mit Hilfe einer Linse vergrößert und auf einer weißen Flächen abgebildet werden. Wenn die Nadel perfekt auf der Höhe des Strahlzentrums ist, besteht das Streubild aus einem Lichtkegel, in dem eine Nadel zu sehen ist und ein achsensymmetrisches Beugungsbild entsteht. Führt man die Nadel hoch oder runter, verläuft der Lichtkegel über oder unter dem Schatten der Nadel und das Streubild wird asymmetrisch. So ist man in der Lage, exakt die Höhe des Strahls zu

bestimmen. Dreht man das Goniometer nun um 180° , bestimmt man wieder mit Hilfe des Beugungsbilds die Höhe. Nun weiß man, ob der Strahl relativ zur Tischplatte nach oben oder unten verläuft. Mit Hilfe der Differenz schätzt man eine mögliche Höhe, bei der der Strahl parallel wäre. Man stellt die Nadel auf die gewünschte Höhe ein und dreht den Spiegel so, dass das Streubild wieder symmetrisch ist. Dies wiederholt man, bis das Streubild ohne weitere Modifikation symmetrisch bleibt und der Strahl parallel zur xz -Ebene verläuft.

Im letzten Schritt richtet man mit der vertikalen Nadel den Strahl so aus, dass er sowohl exakt durch den Goniometermittelpunkt als auch parallel zur Tischkante verläuft. Es sollte nur noch nötig sein, den Spiegel orthogonal zur Tischkante entlang der z -Achse zu verschieben, sodass der Strahl in beiden Goniometerstellungen (17° und 197°) ein symmetrisches Streubild zeigt.

Ist der Strahl wie beschrieben justiert, müssen alle restlichen Komponenten wie Polarisator und Fokussierlinse eingebaut werden, sodass sie den Strahlgang nicht verändern. Dies geschieht durch Markieren des Strahles an der Wand und schrittweisem Einbauen der Bauelemente. Der sehr lange Polarisator darf nicht schief in den Strahl eingebaut werden um den Strahl nicht zu versetzen. Der Rückreflex kann verwendet werden, um die Orthogonalität der Glasfläche zum Strahl genau einzustellen. Der verbaute Laser² ist nicht gegen Rückreflexe gesichert, weshalb ein Wiedereintritt der Reflexe in den Laserresonator verhindert werden muss.

² Verdi G2

3.2 Faserdetektion

Wenn der Laserstrahl gut justiert ist und so durch das Streuvolumen verläuft, dass der genaue Streuwinkel zwischen Detektor und Streuvolumenelement bekannt ist, soll das Streulicht in einem möglichst genau definierten Raumwinkel gemessen werden. Ein sehr effektiver Weg hierbei ist die Nutzung einer optischen Single Mode Faser.

Die Faser wird zunächst auf das Streuvolumen ausgerichtet. Mit ihr ist eine Einkoppellinse fest verbunden ("pigtailed"), die eine sehr kleine Brennweite hat. Diese Linse wird weit genug vom Streuvolumen entfernt und auf dieses ausgerichtet. Die Linse sammelt nun Streulicht aus einem kleinen Raumwinkel, das näherungsweise parallel am Detektor ankommt und fokussiert es auf den Kern der Faser, dessen Durchmesser nur wenige Mikrometer beträgt. Die Anordnung hat zur Folge, dass nur Licht, welches parallel auf die Linse trifft, von der Faser akzeptiert wird. Das Licht ist entweder durch die Fernfeldbedingung parallel oder in unserem Fall durch eine weitere Linse, die ins Streuvolumen fokussiert ist und alle Strahlen aus ihrem Fokus ins Unendliche und dadurch in die Faser abbildet. Liegt das Licht im richtigen Wellenlängenbereich der Faser, wird unabhängig von der Krümmung der Faser nur die transversale elektromagnetische Mode TEM_{00} unverändert weitergeleitet. Auf diese Weise kann gezielt ausschließlich Licht aus einem ganz bestimmten Raumvolumen in die Faser gelangen. Die Akzeptanz ist dabei so gewählt, dass der Raumwinkel genau einem Speckle (einer Kohärenzfläche, Details in Abschnitt 3.3.1) entspricht. Damit die Faser genau auf das Goniometerzentrum ausgerichtet ist, wird der Laserstrahl bei 0° in die Faseroptik eingekoppelt und das Licht am Austrittsende der Faser auf einem Schirm abgebildet.

Dazu wird der Strahl bei niedriger Leistung direkt auf die Linse der Faser gefahren, anschließend wird die Linse mit der Faser orthogonal zum einfallenden Laserstrahl justiert. Um die Linse grob orthogonal zum Laserstrahl einzustellen, wird zunächst nach Rückreflexen der Linse gesucht und die Linse so eingestellt, dass Rückreflexe in den Strahl zurückgeworfen werden. Ist das der Fall, sollte am anderen Ende der Faser eine transversale elektromagnetische Mode TEM_{00} zu sehen sein, also eine leuchtende Scheibe mit Gauß-Intensitätsverteilung. Nun kann die Helligkeit der Scheibe optimiert werden. Ist der Strahl gut eingekoppelt und wie im vorherigen Abschnitt beschrieben justiert, wird nur Licht aus dem Goniometermittelpunkt auf Strahlhöhe in die Faser eingekoppelt. Mit einer solchen Justage und Optik konnten Geometriefaktoren Λ von über 0,98 in der verwendeten Anlage erreicht werden. Ermitteln kann man dies durch das Messen des Interceptes in der Feldkorrelationsfunktion der VV Streuung von Kolloiden in verdünnter Lösung. Dieses Signal erzeugt theoretisch ein Intercept von eins mit einem exponentiellen Korrelationsabfall.

Bevor das Licht in den Detektor eintritt, muss es aufgeteilt werden, da eine Pseudokreuzkorrelation vorgenommen wird, um Afterpulsing in den verwendeten Photodioden zu umgehen. Avalanche-Photodioden (APD) haben die Eigenheit, kurz nach einer Detektion ein weiteres schwächeres Zählereignis verzögert auszulösen ("Afterpulsing"). Die Pseudokreuzkorrelation korrigiert diese Ereignisse. Hierzu wird das Streulicht gesplittet, um es in zwei APD einzukoppeln. Zu Beginn der Arbeit wurde das Licht für das Beam-Splitting wieder aus der Faser ausgekoppelt, in einem Strahlteilerwürfel aufgeteilt und wieder eingekoppelt. Dieser Art der Beam-Splittung ist verlustreich und erfordert

eine kostspielige Einzelanfertigung der optischen Komponenten. Stattdessen können Fasersplitter eingesetzt werden, bei denen zwei Fasern miteinander verschmolzen werden. Dies führt zu sehr verlustarmen Beam-Splittern, bei denen die Teilungsverhältnisse mit sehr hoher Präzision (besser als 1 %) eingestellt werden können.³

Die Intensität wird so auf beide APDs verteilt. Die Signale dieser APDs werden dann in einem ALV Hardware-Korrelator kreuzkorreliert. Da die Zählereignisse aufgrund des Afterpulsing der APDs zwischen den beiden Detektoren nicht korreliert sind, fallen diese im Kreuzkorrelationsmodus weg. Würde man nur die Autokorrelation eines Detektors durchführen, würden die Afterpulsing Signale zu einem Anstieg der Korrelation im Mikrosekundenbereich führen. Dieses Vorgehen ermöglicht es, das Licht mit Zeitdifferenzen von bis zu 3 ns zu korrelieren. Bei Zählraten von beispielsweise 3 kHz würde dies bedeuten, dass in jedem millionsten Zerfallsfenster ein Photon detektiert wird. Es ist sehr bemerkenswert, dass es möglich ist, dies trotz typischer Dunkelzählraten der verwendeten APDs von 200-300 Hz nachzuweisen. Dies ist nur möglich durch eine enorme zeitliche Mittelung. Trotzdem ist binnen eines halben Tages bei so geringen Zählraten kein sehr gutes Signal-zu-Rauschverhältnis bei kurzen Zeiten zu erreichen. Ein Vervierfachen der Messzeit würde lediglich eine Signalverstärkung um einen Faktor zwei bewirken. Es sind hier also deutliche Grenzen gesetzt und die Messzeit kann nicht unendlich gesteigert werden. Auch die Laserleistung muss auf einem Bereich beschränkt bleiben, damit das thermische Gleichgewicht in der Probe nicht gestört wird.

³ Die verwendeten Splitter sind wellenlängenabhängig und teilen nur die vorgesehene Wellenlänge im richtigen Verhältnis auf.

3.3 Kameradetektion

Vom Messen sehr kleiner Zeitdifferenzen im Nanosekundenbereich geht es jetzt zu vergleichsweise langen Zeiten zwischen 10 Millisekunden bis zu im Extremfall mehreren Tagen über. Die Zeitmittelung der Fasermessung hat ihre Grenzen bei Nanosekunden, wo es nur noch wenig Photonen gibt und die Belichtungszeiten kurz werden. Für die Messung großer Zeitdifferenzen ist eine ausreichende Zeitmittelung notwendig, die bis zu tausendmal länger sein muss als die maximale Zeitdifferenz, die man in der Korrelationsfunktion aufgelöst haben möchte. Alternativ zur Mittelung über die Zeit können mehrere Messungen gleichzeitig durchgeführt werden und eine Mittelung über ein Ensemble von Zuständen durchgeführt werden. Bei langen Messzeiten ist der Zeitmittelung eine Ensemblemittelung durch eine Kamera vorzuziehen. Die Kameradetektion ist also vielversprechend, da sie nicht darauf angewiesen ist, erst ein ausreichend großes Zeitmittel sondern stattdessen ein Ensemblemittel aufzunehmen, was durch die Mittelung über unabhängige Speckle erzeugt werden kann.

Die Detektion eines gesamten zeitaufgelösten Specklemusters eröffnet viele Möglichkeiten. Zu einem festen Zeitpunkt können viele Informationen gesammelt werden, die wie besprochen ein langes Zeitmitteln überflüssig machen, aber auch das Messen nichtergodischer Systeme ermöglichen, wie in Abschnitt 3.3.2 zu besprechen sein wird. Für die Messung von Dynamik langsamer als eine Sekunde sind diese Eigenschaften sehr nützlich und wurden schon in Kolloiden eingesetzt und diskutiert [58]. Mit Abbildungsoptiken können in Systemen mit Inhomogenitäten auf der Wellenlängenskala auch orts aufgelöste Experimente in der Probe durchgeführt werden, vergleiche Duri et al. [59]. Das instantane Sammeln von Informationen durch viele Speckles in einer Zeitreihe von Specklebildern gibt die Möglichkeit "Time Resolved Correlation Functions" (TRC) [60, 61] zu berechnen. Diese bieten zum Beispiel Einblicke in Alterungsphänomene oder intermittierende Dynamik wie Spannungsrelaxation in Schäumen.

3.3.1 Kohärenzflächen (Speckle)

Ein Speckle ist die Fläche konstruktiver Interferenz, die durch die streuenden Strukturen in einem Streuvolumen erzeugt wird. Die Größe eines Speckles ist durch die Größe des Streuvolumens bestimmt, aus dem es entsteht. Unter Fernfeld-Bedingungen ist ein Speckle gaußförmig und hat keine Unterstruktur. Die Größe des Speckles ist vollständig durch die Größe des betrachteten Streuvolumens, die Wellenlänge des Lichtes und den Abstand gegeben. Nimmt man ein sphärisches Streuvolumen mit Radius a an, kann die Kohärenzfläche A mit Radius b durch

$$A = \pi b^2 = \frac{\lambda^2 r^2}{\pi a^2} \quad (3.1)$$

abgeschätzt werden [26, 62]. Hierbei ist λ die Wellenlänge des Lasers und r der Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor. Wird das Streuvolumen vergrößert, werden die Speckle kleiner. In Abbildung 3.2 ist die Veränderung der Specklegröße für die Werte des vorhandenen Aufbaus ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $r = 190 \text{ mm}$) ausgewertet. Da das Streuvolumen

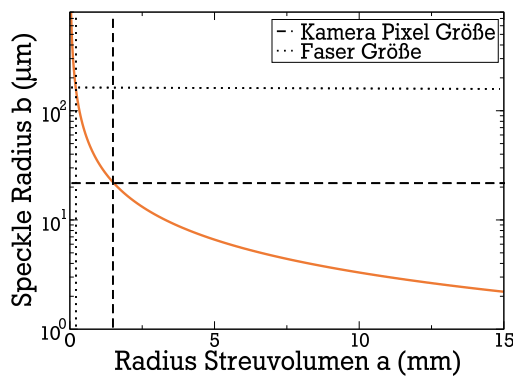


Abbildung 3.2.: Radius eines Speckles b aufgetragen gegen den Radius a des Streuvolumens, als Abschätzung der Kohärenzfläche mit Gleichung (3.1). Die gestrichelte Linie markiert die Kamerapixelgröße und die gepunktete Linie zeigt die Größe des Streuvolumens einer "single-mode" Faser.

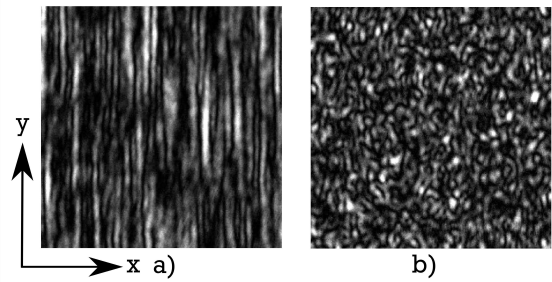


Abbildung 3.3.: Einfluss der verschiedenen Streuvolumen auf die Form der Speckle. Das Streuvolumen wird bestimmt durch verschiedene Formen des Laserstrahlprofils, das durch zwei verschiedene Fokussieroptiken a) durch eine sphärische Linse und b) eine Zylinderlinse erzeugt wird.

die Specklegröße definiert, muss eine Faseroptik so konzeptioniert werden, dass durch die Wahl des Öffnungswinkels ein Streuvolumen ausgewählt wird, das genau einen Speckle im Detektor interferieren lässt. In Abbildung 3.2 ist eine Abschätzung für diese Situation bei 0,3 mm eingetragen.

Mit einer Kamera kann ein komplettes Specklebild aufgenommen werden. Zunächst wird im Gegensatz zu anderen Aufbauten [63, 64] keine Abbildungsoptik verwendet, sodass Gleichung (3.1) direkt angewendet werden kann. In Abbildung 3.3 sind zwei Bilder von Specklemustern zu sehen. Die länglichen Speckle in a) sind durch ein längliches Streuvolumen erzeugt worden: Eine sphärische Linse fokussiert den Strahl und führt zu einem zylinderförmigen Streuvolumen. Daraus folgt, dass das Streuvolumen in x-Richtung groß ist und die Abmessung des Specklemusters nach Gleichung (3.1) klein sein muss. Für die y-Richtung gilt das Umgekehrte. Das sehr kleine Streuvolumen hat den Durchmesser des Laserstrahls, was zu einem sehr großen Speckle führt. Abbildung 3.3 b) zeigt ein Specklemuster, welches aus runden Specklen besteht. Dies ist aufgrund des Streuvolumens, welches durch eine Zylinderlinse erzeugt wird und so eine dünne Light-sheet entsteht, die durch eine Blende zu einer beobachteten Kreisscheibe wird. Diese große dünne Lichtscheibe führt zu kleinen runden Specklen.

3.3.2 Zeit- und Ensemblemittel

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Autokorrelationen aus Intensitätsfluktuationen zu bestimmen. Die erste Möglichkeit ist eine zeitliche Mittelung der Intensitätskorrelation. Es wird die bereits erwähnte Faseroptik, die in Abschnitt 3.2 genauer diskutiert wurde, so konstruiert, dass ein Streuvolumen beobachtet wird, sodass der Detektor nur die

Intensität aus einem Speckle misst. Bei einer kontinuierlichen Intensitätsmessung wird über alle Korrelationen mit gleicher zeitlicher Distanz Δt gemittelt,

$$g_2(\Delta t) = \frac{\langle I(t)I(t + \Delta t) \rangle_t}{\langle I(t) \rangle_t^2} \quad (3.2)$$

wobei $\langle \dots \rangle_t$ eine Mittelung über die Zeit t darstellt. Wenn man ein Specklemuster mit einer Kamera detektiert, hat man die Möglichkeit anders vorzugehen. Es kann ein sogenanntes Ensemblemittel oder Scharmittel gebildet werden, indem über mehrere unabhängige Speckle gemittelt wird, was der Messung mehrerer unabhängiger Subsysteme entspricht [58]. Zwei Bilder von Specklemustern werden pixelweise multipliziert. Im Fall von gleichmäßiger Belichtung, also ohne Abbildungsoptik vor dem Detektor, kann nun auf die mittlere Intensität normiert werden. Die Intensitätskorrelation gibt an, wie korreliert die Intensität nach einer Zeitdifferenz Δt noch ist. Es kann nun wahlweise eine sogenannte "Time Resolved Correlation Funktion" (TRC) gebildet [61] oder eine weitere zeitliche Mitteilung vorgenommen werden.

$$g_2(\Delta t) = \frac{\langle \langle I(t)I(t + \Delta t) \rangle_{px} \rangle_t}{\langle \langle I(t) \rangle_{px} \rangle_t \langle \langle I(t + \Delta t) \rangle_{px} \rangle_t} \quad (3.3)$$

Die Zeit- und Pixelmittelung unterscheiden sich nicht nur technisch sondern auch grundlegend. Nach dem Ergodentheorem ist ein System gerade dann nicht ergodisch, wenn Ensemblemittel und Zeitmittelung unterschiedliche Ergebnisse liefern. Dieser Zustand kann z.B. eintreten, wenn die Dynamik langsamer als die Messzeit ist oder Teile der Probe durch Confinement (Dynamik in eingeschränkter Geometrie) davon abgehalten werden, alle möglichen Zustände einzunehmen. Es sind also Teile des Phasenraums ausgeschlossen oder werden vom System in der Messzeit nicht aufgesucht. Die Folgen für die gemessenen Korrelationsfunktionen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Die obere Zeile zeigt Korrelationsfunktionen, die aus reiner Zeitmittelung gewonnen wurden, während die untere Zeile die entsprechenden ensemblegemittelten Korrelationsfunktionen darstellen.

In der ersten Spalte ist die Korrelationsfunktion in einen statischen Streuszenario zu sehen. Bildet man ein Zeitmittel über eine statische Intensität, nimmt die Feldkorrelation den Wert $g_2 = 1$ an, was als nicht korreliert gilt, aber lediglich entsteht, weil keine Intensitätsfluktuation in der Messzeit vorlagen, während die Ensemblemittelung diese Situation mit $g_2 = 2$ als statisch ansieht. Wenn die Mittelung über ausreichend viele Speckle erfolgt, kann der Zustand des Systems komplett erfasst werden. Alle Fluktuationen sind dann zwar "statisch", also eingefroren, aber der Raum der möglichen Fluktuationen vollständig erfasst. Das Zeitmittel hingegen enthält keine Information darüber, wie viele Fluktuation eingefroren sind.

Im ergodischen Fall (mittlere Spalte) sehen beide Mittelungen alle Fluktuationen und fallen im Idealfall von $g_2 = 2$ auf $g_2 = 1$ ab.

Der nichtergodische Fall wirkt sich so aus, dass im Zeitmittel kein definiertes Langzeitplateau erscheint und unterschiedliche Präparationen des gleichen Zustands verschiedene Korrelationsfunktionen erzeugen können. So ist eine Mittelung vieler Speckle sehr erstrebenswert, weil zu längeren Zeiten gemessen werden kann, aber auch weil

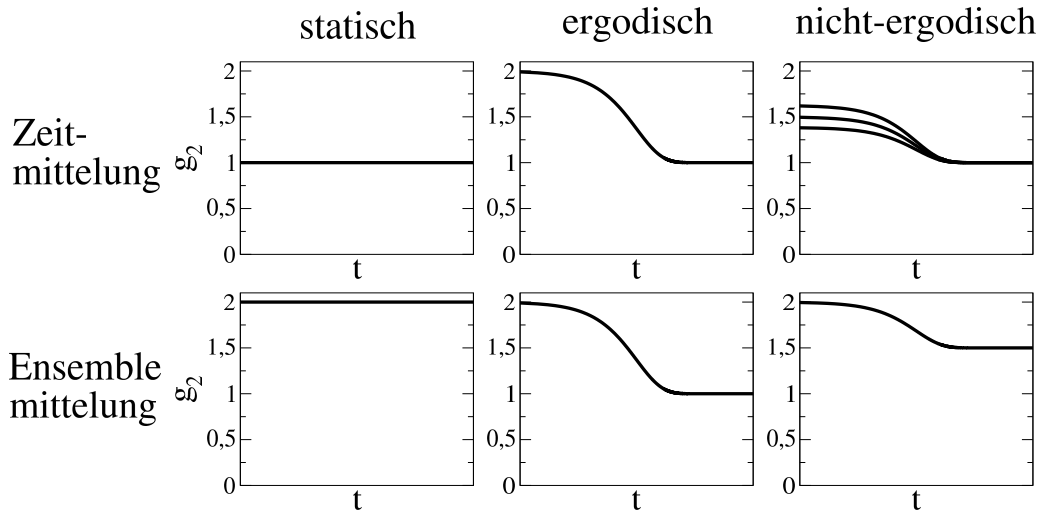


Abbildung 3.4.: Darstellung des Unterschieds von ergodischen und nichtergodischen Korrelationsfunktionen. Die obere Reihe stellt exemplarische Korrelationsfunktionen dar, die durch zeitliche Mittlung (Gleichung (3.2)) und die untere die durch Ensemblemittelung (Gleichung (3.3)) gewonnen wurden.

im nichtergodischen Fall eine wohldefinierte Korrelationsfunktion messbar ist. Aus dem Erscheinen eines Langzeitplateaus und seiner Höhen könnten Informationen über Relaxationen im Glas gesammelt werden. Außerdem können time-resolved correlation functions und deren Varianz Aufschluss über Inhomogenitäten geben.

3.3.3 Belichtungszeit

Um keine unnötigen Informationsverluste in der Messung zu haben, ist ein Wert von $\Lambda \simeq 1$ in der Siegert-Relation erstrebenswert. Hierzu muss ein Speckle scharf abgebildet werden. Es darf immer nur die Information eines Speckles mit sich selbst korreliert werden. Der Wert von Λ ist Eins, wenn die Intensität eines scharfen Speckles korreliert wird. Wenn das nicht der Fall ist, verliert man unnötig Information, weil der Anfangswert der Korrelationsfunktion bereits reduziert wird ohne Information über die Dynamik des Systems zu liefern.

Bisher wurde besprochen, dass ein Speckle scharf abgebildet werden muss, wobei es darum ging, über wie viele Speckles einer Detektorfläche gemittelt wird. Ein generelles Problem, welches speziell bei der Detektion mit einer Kamera bedacht werden sollte, wenn man die Daten richtig interpretieren will, betrifft aber auch die "zeitliche" Schärfe eines Speckles die durch die Belichtungszeit T begrenzt ist und die resultierende Abhängigkeit für $\Lambda(T)$. Auf die Belichtungszeitabhängigkeit des Intercepts wurde auch schon früher hingewiesen wie zum Beispiel von Petterson [65].

Ausgehend von einem Artikel von Bandyopadhyay et al. [66] über Speckle-Visibility-Spectroscopy, in dem sowohl der räumliche als auch der belichtungszeitabhängige Einfluss auf die Auflösung von Speckles behandelt wird, möchte ich dies auf die Belichtungszeitabhängigkeit in einem Kamera-Korrelationsexperiment übertragen. Als Aus-

gangspunkt dient die Siegert-Relation (Gleichung (2.19)), in der die Intensität zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t' und t'' korreliert wird, ohne die Dauer des Belichtungszeitvorgangs zu berücksichtigen.

$$\langle I_i(t')I_i(t'') \rangle = \langle I \rangle^2 (1 + \Lambda[g_1(t' - t'')]^2) \quad (3.4)$$

Hierbei steht der Index $i = 1, \dots, N$ für Pixel, mit denen das gesamte Specklemuster aufgenommen wird. Bisher war $g(t)$ als Funktion von der Lagtime t notiert, im allgemeinen Fall ist jedoch $t' - t''$ explizit zu berücksichtigen. Im ergodischen System ist aufgrund der Zeit-Translationsinvarianz der Zeitnullpunkt beliebig wählbar. Die Beschreibung von Dynamik mit einer Intensitätsautokorrelation funktioniert entscheidend anders als in der Speckle-Visibility-Spectroscopy: Bei letzterer Methode wird die Schärfe eines Bildes $V(T)$ berechnet und in Verbindung mit der Dynamik gebracht. Nicht die instantane Veränderung von Bildern wird erfasst, sondern wie das Bild durch längere Belichtung an Kontrast verliert. Für die Definition der Schärfe kann aus Gleichung (3.4) zunächst das zweite Moment aufgeschrieben werden. Wobei zuerst die Intensitäten eines Specklebildes, das mit Belichtungszeit T aufgenommen wurde, pixelweise mit sich selbst multipliziert und dann über die Anzahl der Pixel gemittelt wird.

$$\langle I^2 \rangle_T = \langle I \rangle^2 \int_0^T \int_0^T (1 + \Lambda[g_1(t' - t'')]^2) dt' dt'' / T^2 \quad (3.5)$$

Umformen der Gleichung ermöglicht die Definition der Schärfe $V_2(T)$ (eine normalisierte Varianz $Var(I) = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2$) eines Bildes in Abhängigkeit der Belichtungszeit T .

$$V_2(T) = \frac{1}{\Lambda} \left[\frac{\langle I^2 \rangle_T}{\langle I \rangle^2} - 1 \right] \quad (3.6)$$

$$= \int_0^T \int_0^T [g_1(t' - t'')]^2 dt' dt'' / T^2 \quad (3.7)$$

$$= \int_0^T 2(1 - \frac{t}{T}) [g_1(t)]^2 dt / T \quad (3.8)$$

Das Doppelintegral kann durch Substitution in ein einfaches Integral überführt werden. Für die zweite Integration muss die Form von $g_1(t)$ bekannt sein. Es gibt für Spezialfälle wie die Exponentialfunktion analytische Lösungen [66].

Aus diesem Vorgehen kann analog der Fall angegangen werden, bei dem nicht das Bild der Kamera mit sich selbst korreliert wird um die Schärfe zu bestimmen, sondern dass zwei Bilder mit einer Belichtungszeit T korreliert werden. Die belichtungszeitabhängige Korrelationsfunktion ergibt sich aus Änderung der Integrationsgrenzen und Normierung von Gleichung (3.5) zu:

$$\langle I(0)I(t) \rangle = \langle I \rangle^2 \int_0^T \int_t^{t+T} (1 + \Lambda[g_1(t' - t'')]^2) \frac{dt' dt''}{T(T - 2t)}. \quad (3.9)$$

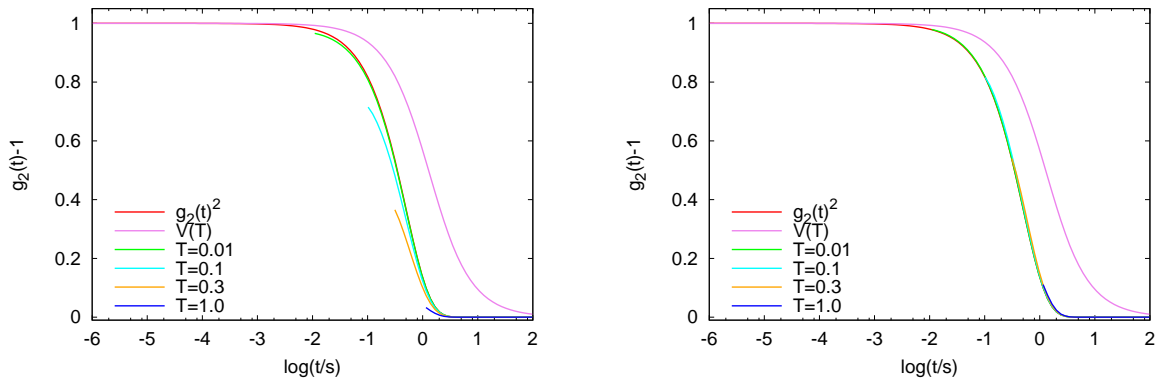


Abbildung 3.5.: Abhängigkeit des Korrelationsabfalls von der Belichtungszeit des Detektors. Links unskaliert, rechts mit einem Geometriefaktor $\Lambda(T)$ skaliert.

Das erste Integral ist analytisch lösbar für das zweite Integral ist die Form von $g_1(t)$ nötig. Für eine einfache Exponentialfunktion kann die Lösung des Integrals analytisch angegeben werden und wurde in Abbildung 3.5 aufgetragen. Die linke Abbildung zeigt zunächst den Verlauf der Schärfe $V_2(T)$ in Abhängigkeit von der Belichtungszeit für eine Korrelationszeit von 1 s. Weiter ist $g_2(t)^2$ dargestellt für eine unendlich kurze Belichtungszeit und im Vergleich dazu verschiedene Abfälle, die bei unterschiedlichen endlichen Belichtungszeiten T entstehen. Der Spezialfall einer Exponentialfunktion führt bei numerischer Auswertung zum Befund, dass das Intercept belichtungszeitabhängig ist. Dies führt aber nicht dazu, dass die Form des Abfalls verändert wird, wie in der rechten Abbildung 3.5 zu sehen ist. Hier konnten die Einflüsse durch eine Modifikation des Geometrieparameters Λ zu einem belichtungszeitabhängigen Speckleschärfenparameter $\Lambda(T)$ herausgerechnet werden. Es ist also festzustellen, dass unterschiedliche Belichtungszeiten bei exponentiellen Korrelationsfunktionen zu unterschiedlichen Intercepts führen. Weiter ist noch zu erwähnen, dass es für allgemeine Verteilungen von Korrelationszeitenverteilungen zu Formveränderungen kommt, da je nach Nähe von τ zur Belichtungszeit T der entsprechende Beitrag $\exp(-t/\tau)$ unterschiedlich beeinflusst wird. Daher ist der Einfluss der Belichtungszeit bei breiten Verteilungen nicht durch eine einfache multiplikative Veränderung des Geometrieparameters $\Lambda(T)$ zu korrigieren. $\Lambda(T)$ ist also nicht einfach von der Belichtungszeit abhängig und ist eher als belichtungszeitabhängige Speckleschärfe aufzufassen. Die Unterschiede sind stärker, je stärker die Abfälle sind und erstrecken sich erfahrungsgemäß meist über nicht mehr als 1,5 Dekaden.

3.3.4 Eigenschaften der Kamera

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine SCMOS (Scientific Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) Kamera von Hamamatsu (ORCA-Flash4.0 V2) in den Aufbau integriert. Laut Herstellerangaben, ist die Kamera als Proportionalzähler geeignet und weist eine sehr gute Linearität zwischen Photonenzahl und registrierter Spannung auf. Die Kamera hat eine Auflösung von 2048x2048 Pixeln. Es ist möglich, 2x2 oder 4x4 Pixel zusammenzufassen, was Rauschen während des Auslesens reduziert und die Lichtstärke in

diesem Gebiet addiert. Die Auslesegeschwindigkeit bei voller Auflösung liegt bei bis zu 100 fps. Bei Reduzierung der Zeilen auf nur noch 8x2048 Pixel sind Belichtungszeiten von nur 39 ms möglich. In der Praxis ist es schwierig diese enormen Datenmengen von ca. 16 GB/min zu speichern. Trotz eines speziellen Interfaces zum Datentransfer ist ein guter PC nötig, um die Daten schnell genug zu empfangen und zu speichern.

Schreibt man direkt in den RAM sind die maximalen Transferraten möglich, was in der Regel ca. 3300 Bilder sind. Will man das RAID 6 Array aus acht 2 TB Platten zum Speichern verwenden, kann man wegen des zu langsamen Systems nur 50 fps erreichen.⁴ Zur Zeit dieser Arbeit stand keine wesentlich schnellere Rechnerarchitektur zu erschwinglichem Preis zur Verfügung.

Die Leistungen der Komponenten sind im Grunde genügend für die beabsichtigten Messungen. Da das primäre Ziel ist, keine Zeitmittelung durchzuführen, müssen während einer Belichtungszeit genügend Photonen zur Verfügung stehen, um das Specklebild aufzulösen. Bei zu schneller Belichtung ist dies nicht der Fall. Wenn die Speckle nicht richtig aufgelöst werden können, sinkt das Intercept. Um dies zu vermeiden, wurden im Mittel pro Pixel mindestens 25 Photonen angestrebt.

Wichtig für das Auflösen eines Specklebildes ist die Signalstärke und damit die Quanteneffizienz, die für die verwendeten Wellenlängen im Bereich von 70 % liegt. Dies ist weit besser als die der vor ca. 10 Jahren angeschafften APDs. Derzeit erreichen APDs allerdings auch vergleichbare Quanteneffizienzen. Weiter ist aber auch die Dunkelzählrate mit 1,3 Photonen pro Sekunde ohne Kühlung bemerkenswert. Zur weiteren Reduzierung der Dunkelzählrate wird eine Wasserkühlung verwendet. Bei 20°C Kühlwassertemperatur wird über Peltierelemente eine Chiptemperatur von -20°C erreicht.

3.3.5 Auswahl des Streuvolumens und Speckleselektion

Ein heikler Punkt ist die Wahl des Streuvolumens. Es kann ein räumlich ausgedehntes Streuvolumen mit der Kamera abgebildet werden. Es stehen dabei eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen kann durch die Form des Laserstrahlprofils ein unterschiedlich großes Volumen beleuchtet werden, zum anderen kann auch durch Blenden und Linsen eine unterschiedliche Form des Streuvolumens erzeugt werden. Hierbei wird die Form des Streuvolumens sowohl für die Normierung der Korrelationsfunktionen in der Kamera eine Rolle spielen als auch für die praktische Umsetzung im Experiment.

Es ist möglich den Laserstrahl ohne Fokussierung im Streuvolumen durch eine eckige Probenzelle oder eine eckige Glas-Küvette zu schießen, ohne dass er durch die Zelle verändert wird (für Probenzellen siehe auch Abschnitt 3.5.2). Der Vorteil ist eine niedrige Strahlungsdichte in der Probe und die Möglichkeit, vergleichsweise hohe Leistung zu verwenden, um viele Photonen für kurze Belichtungszeiten zu erhalten. Für die runde Probenzelle könnte man ein großes Streuvolumen durch das Verwenden einer Zylinderlinse realisieren. Die Linse ist dann so ausgerichtet, dass der Strahl so fokussiert wird, dass die Krümmung der Glasküvette sich nur minimal auf den Strahl auswirkt und eine

⁴ Wenn die Kamera die Daten nicht schnell genug speichern kann, wird ohne Warnung die Framerate reduziert.

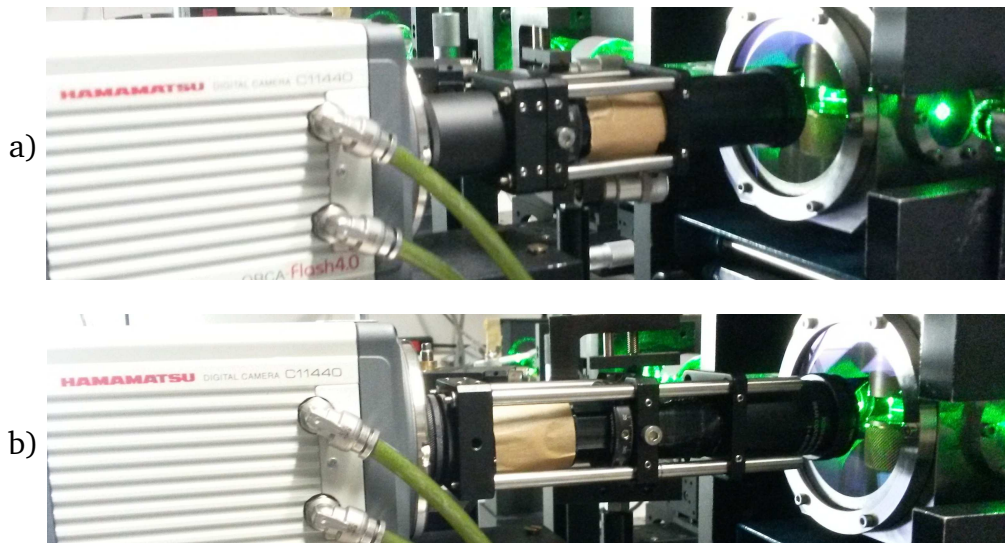


Abbildung 3.6.: Die zwei Bilder zeigen die Lichtführung aus der Probenzelle in die Kamera. Beide Bilder zeigen jeweils einen Polarisator, einen 2 nm breiten Filter und eine Irisblende. Alles wird durch Rohre verbunden. In Abbildung a) ist eine direkte Beobachtung des Probenvolumens zu sehen und in Abbildung b) eine Beobachtung mit einer Linse die einen Fokus auf eine Schlitzblende hat.

dünne Lichtscheibe als Streuvolumen erzeugt. Alternativ kann der Strahl in der Probe fokussiert werden.

Das Streulicht aus diesen unterschiedlichen Volumina muss nun in den Detektor. Das Licht kann direkt ohne Linse aus dem Streuvolumen aufgenommen werden und lediglich durch eine Blende begrenzt werden, um das tatsächlich zu messende Streuvolumen zu selektieren.⁵ In Abbildung 3.6 a) ist dargestellt, wie das Streulicht zur Kamera geführt wird. Zuerst kommt eine Irisblende, mit der man die Größe des Streuvolumens wählt, dann der Polarisator und zum Schluss ein schmalbandiger Filter mit 2 nm Bandbreite. Alles wird durch Rohre abgeschirmt, die mit lichtschluckendem Papier ausgekleidet sind.

Eine zweite Möglichkeit das Licht mit der Kamera aufzunehmen, ist in Abbildung 3.6 b) zu sehen. Durch die auf das Streuvolumen fokussierte Linse wird eine leicht vergrößerte Abbildung des Streuvolumens erzeugt. Auch hier wird zuerst eine Irisblende verwendet, dann die Abbildungslinse an einem Rohr angeschraubt, die wiederum auf eine Schlitzblende fokussiert ist. Diese Konstruktion kann so verschoben werden, dass die Linse auf das Streuvolumen fokussiert wird. Die Schlitzblende kann nun Licht entfernen, das nicht aus dem Fokus ins Unendliche abgebildet wird. Das Streuvolumen wird leicht vergrößert auf den Kamerachip abgebildet.

Dies sind zwei sehr unterschiedliche Wege, aus dem Streulicht ein Specklemuster zu erhalten. Betrachtet wird zuerst die Methode, bei der ein Streuvolumen durch einen fokussierten Strahl erzeugt wird. Der ausgedehnte Strahl führt im Allgemeinen zu mehr

⁵ Die Blende kann dabei außerhalb der Vakuumhülle oder innerhalb der Vakuumhülle positioniert werden. Außerhalb hat sich als geschickter erwiesen durch eine bessere Handhabbarkeit und eine geringere Gefahr, die kalibrierte Temperatur zu verfälschen.

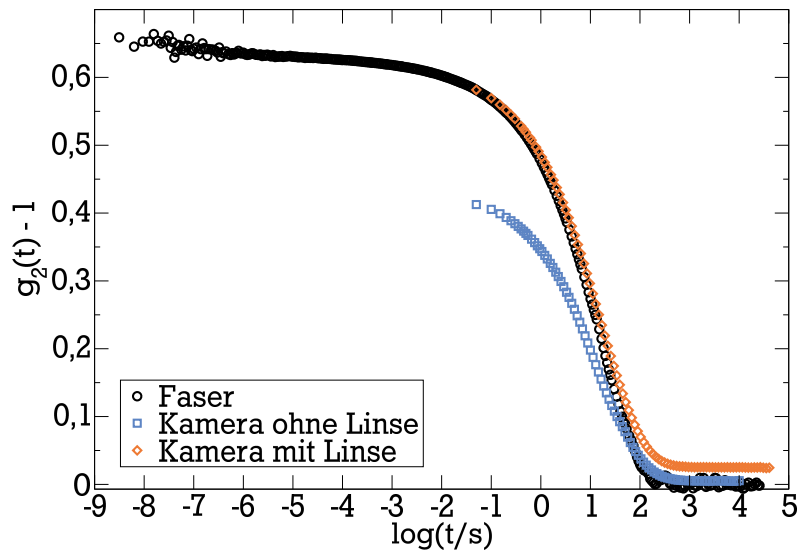


Abbildung 3.7.: Intensitätskorrelationsfunktionen von 1-Phenyl-1-Propanol bei 192 K aufgenommen mit Faserdetektion (schwarze Kreise), Kameradetektion ohne Linse (blaue Quadrate) und mit Linsenabbildung (orange Rauten). Daten werden in Abschnitt 5.2.1 diskutiert.

Reflexen und ergibt eine Mittelung über Verunreinigungen in der Probe. In Abbildung 3.7 sind Korrelationsfunktionen zu sehen, die mit direkter Aufnahme (grün) und mit Abbildungslinse (orange) gemessen wurden. Die Berechnung dieser Korrelationsfunktionen wird in Abschnitt 3.3.7 besprochen. Es ist zu sehen, dass ein größeres Intercept mit der Linsenabbildung erreicht werden kann als mit der direkten Detektion. Dies liegt an der Reduktion von Licht, das nicht aus dem Streuvolumen stammt. Den Raumbereich alleine mit Blenden so stark einzuschränken ist sehr schwer. Die Blende müsste sehr nahe und präzise angebracht sein. Blenden, die sehr nahe an der Probe positioniert sind führen aber unter Umständen zu ungünstigen Verhältnissen in Bezug auf zusätzliche Reflexe. Weiter ist die Probe nicht mehr gut für Sichtkontrollen zugänglich und es kann durch Veränderung der Wärmeströme zu Abweichungen von der Temperaturkalibrierung kommen.

Während die Linse eine bessere Raumwinkelselektion bietet, ist die Intensität, auf die normiert werden soll, schwerer zu bestimmen, denn das ausgedehnte Streuvolumen hat einen besser definierten mittleren Intensitätswert. Die Ursache ist die gleichmäßigere Ausleuchtung. Bei Verwendung der Linse wird das Strahlprofil auf den Kamerachip abgebildet. Dieses ist aber nicht exakt gaußförmig und führt so zu einer Normierung mit größerem Fehler als ohne Linse. Dies ist gut zu erkennen in Abbildung 3.7, in der das Langzeitplateau ohne Linse niedriger ist als mit Linse. Um das richtige Intercept zu erhalten, ist eine Linsenabbildung sinnvoll, um das richtige Langzeitplateau zu ermitteln, ist eine Messung ohne Linse geeigneter. Bei beiden Messungen ist nicht die Belichtungszeitabhängigkeit berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.3.3).

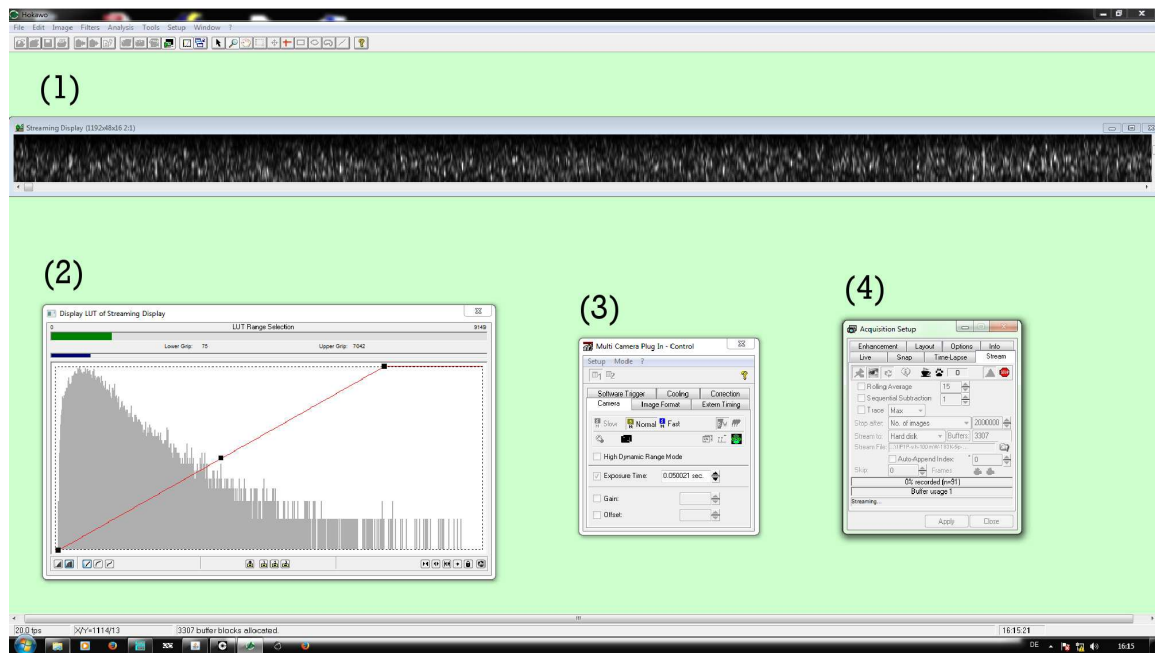


Abbildung 3.8.: Das Bild zeigt einen Screenshot der Kamerakontrollsoftware Hakawo. (1) Specklemuster (2) Helligkeitsverteilung der Pixel (3) Kamerasteuerung (4) Aufnahmesteuerung

3.3.6 Datenakquisition mit der Kamera

Um Bilder aufnehmen zu können, benötigt man einen leistungsfähigen Computer, der die Daten der Kamera über eine spezielle Schnittstelle einliest. Zur Steuerung der Kamera wird die Software Hakowo von Hamamatsu verwendet. In Abbildung 3.8 ist ein Screenshot des Programms mit den vier wichtigsten Fenstern zu sehen.

Das Fenster (1) zeigt das aufgenommene Specklemuster. In diesem Fall handelt es sich um die direkte Abbildung des Laserstrahls. Es wird nur der Ausschnitt des Strahls aufgenommen.

In Fenster (2) ist eine Statistik dargestellt, die die Häufigkeiten der Pixel mit einem bestimmten Helligkeitswert zeigt. Der Wert Helligkeitswert ist linear mit der Anzahl der detektierten Photonen verknüpft. In der Abbildung sind die Helligkeitswerte logarithmisch skaliert. Es wird angestrebt, dass das Maximum über 25 liegt, um ein Specklemuster in einem Bild aufzulösen ohne Intercept-Verluste durch zu schlechte Statistik in einem Bild zu haben.

In Fenster (3) ist die Steuerung der Kamera zu sehen. Die wichtigste Funktion ist die Einstellung der Belichtungszeiten. Es kann aber auch hier die Peltier-Kühlung des Chips gesteuert werden sowie die Region eingestellt werden, die aufgenommen wird. Um die Datenmenge und das Ausleserauschen zu reduzieren, kann Intensität durch "Binning" aus mehreren Pixeln vereint⁶ werden. Im Fall einer Abbildung des Laserstrahls mittels Linsenoptik sind die Speckle sehr klein und die volle Auflösung ist nötig, aber

⁶ Es können 2x2 und 4x4 Pixel vereint werden.

nur in einem kleinen Bereich des Kamerachips. Ohne Abbildungsoptik sind die Speckle größer und es können bis zu 4x4 Pixel ohne Intercept-Verlust zusammen aufgenommen werden. Hier wird der gesamte Kamerachip ausgeleuchtet.

In Fenster (4) ist die Hauptfunktion, die Messung zu starten und eine Dunkelmessung zur Kalibrierung des Kamerachips durchzuführen. Es muss hier ein Dunkelbild aufgenommen werden welches vom eigentlichen Bild abgezogen wird. So kann ein Dunkellevel festgelegt werden, da jedes Pixel grundsätzlich bei einem Wert 100 als dunkel gilt, was für die Berechnung der Korrelation ungünstig wäre. Die Aufnahme kann entweder als Stream auf die Festplatte oder mit bis zu 3000 Bildern in den RAM geschehen.

3.3.7 Der Softwarekorrelator

In Multispeckle-Experimenten, wie es mit einer Kamera durchgeführt werden kann, gibt es verschiedene Wege, die Korrelationsfunktion $g_2(t)$ zu berechnen. Dies liegt daran, dass bei der Berechnung $g_2(t)$ eine Mittelung über verschiedene Pixel $\langle \dots \rangle_p$ und auch eine Mittelung über die Zeit $\langle \dots \rangle_{t'}$ genutzt werden kann [58, 67, 68]. Unabhängige Speckle wie auch unabhängige Pixel im Fernfeld mitteln über räumlich unabhängige Fourierkomponenten und könne als eine Ensemblemittelung aufgefasst werden. Dies ist sehr nützlich, wenn die Systeme nichtergodisch werden und Ensemblemittelung und Zeitmittelung nicht mehr gleich sind [68].

Hier kann die Korrelationsfunktion als Funktion der "lag time" t dargestellt werden:

$$g_2(t) = \frac{\langle I_j(t') I_j(t' + t) \rangle_{p,t'}}{\langle I_j(t') \rangle_{p,t'} \langle I_j(t' + t) \rangle_{p,t'}} \quad (3.10)$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^m (N_{\text{pic}} - k) \left(\sum_{n=0}^{N_{\text{pic}}-k} I_j(n\Delta t) I_j(n\Delta t + k\Delta t) \right)}{\left(\sum_{n=0}^{N_{\text{pic}}-k} \sum_{j=1}^m I_j(n\Delta t) \right) \left(\sum_{n=0}^{N_{\text{pic}}-k} \sum_{j=1}^m I_j(n\Delta t + k\Delta t) \right)} \quad (3.11)$$

Im zweiten Ausdruck ist die "lag time" ersetzt durch $k\Delta t$ mit Δt dem Zeitintervall zwischen unterschiedlichen Bildern und k die Nummer von "lag time" Schritten. j ist der verwendete Index, der über alle m Pixel in einem Bild läuft, und n ist die Bildnummer, die über alle Bilder N_{pic} läuft.

Für die Auswertung der Daten wurde ein Korrelationsschema auf Grundlage von Gleichung 3.11 in einem Python 2.7 Programm implementiert. Das Programm heißt derzeit "corr-fast-log-chi-2.py" und benötigt den Namen der einzulesenden Datei, den Anfang des Namens der Ausgabedateien, die Anzahl der zu korrelierenden Bilder und die Bildnummer, bei der die Korrelation der Bilder gestartet werden soll. Mit diesen Eingaben lädt das Programm die angegebene ".HIS" Datei. HIS ist das von Hamamatsu genutzte Format um Streamingdaten zu speichern. Die Alternative ist, sich laufend durchnummerierte TIF-Bilder speichern zu lassen. Dies wurde nicht genutzt, da es nicht so optimiert wie das HIS-Format ist und die direkte Auswertung der Daten während der Aufnahme

als verzichtbar und zu aufwändig betrachtet wurde. Das Einlesen der HIS-Datei wurde durch Anpassung des offen verfügbaren Pythonprogramms `readerHIS.py` und dem Support von Hamamatsu implementiert. Die HIS Dateien können mehrere TB groß sein. Bisher wurden Dateien mit bis zu 1 Million Bilder verarbeitet. Bei solchen Größen wird zunächst durch Mapping ein Katalog der Struktur der Daten erstellt. Dies dauert bei großen Dateien unter Umständen bis zu einer halben Stunde. Die gemappte Datei wird dann auf Anzahl der enthaltenen Bilder, Form der Bilder, die verwendete Belichtungszeit und abschließend Anzahl der mittleren Photonen pro Pixel untersucht. Die Photonenanzahl kann mit Hilfe der von Hamamatsu bereitgestellten Formel für die vom Werk kalibrierte Kamera bestimmt werden.

Aus Anzahl der Bilder und der Belichtungszeit wird eine Zeitachse für die Korrelationsfunktion erstellt. Dabei wird eine festgelegte Anzahl von logarithmisch verteilten Korrelationszeiten festgelegt, wobei sie auf die möglichen diskreten Bildabstände beschränkt werden. Mit dieser Liste können nun alle Bilder miteinander korreliert werden, die den gleichen zeitlichen Abstand haben. Es werden aber aus Zeitgründen nicht alle Abstände berechnet. Eine vollständige Korrelation würde bei tausend Bildern kein großes Problem darstellen, aber bei größeren Zahlen auf einer logarithmischen Skala die Rechenzeit explodieren lassen und kaum Informationsgewinn bringen. Es sind in der Regel so viele Photonen in einem Bild, dass schon die einfache Korrelation gute Ergebnisse liefert.

Um die Berechnung der Korrelationsfunktion Gleichung (3.11) effektiv durchzuführen ist die Berechnung in unterschiedlichen time-delays Δt zerlegt und diese wiederum in den oberen Teil des Bruchs (die pixelweise Multiplikation zweier Bilder) und den unteren Teil des Bruchs (die Normierung auf mittlere Intensitäten der Korrelationsfunktion). Um die Korrelation effizient zu verarbeiten, können Rechnungen parallel geschehen, da sie nicht abhängig voneinander sind. Das Python-Multiprocessingpaket erstellt nun den Auftrag, mehrere Prozesse gleichzeitig zu starten und übergibt jedem Prozess die Aufgabe, alle Bilder mit einem bestimmten time-delay Δt miteinander zu korrelieren. Ein Prozess beginnt damit, zwei Bilder miteinander zu korrelieren. Dies geschieht durch pixelweise Multiplikation zweier Bilder, die als NumPy Matrizen vorliegen. Die Bilder enthalten Specklemuster mit unterschiedlichen Helligkeiten je nach betrachtetem Streuvolumen (Abschnitt 3.3.1) und Dektektionsart 3.3.6. Horizontal können die Intensitäten aber in allen besprochenen Fällen als Normierung verwendet werden. Anschließend werden deshalb zeilenweise die Mittelwerte der beiden Bilder als mittlere Normierungsintensität der Reihe berechnet. Die Korrelationen werden nun auch zeilenweise gemittelt. Weiter wird nun die Korrelation normiert, indem die zeilenweise erhaltenen Korrelationen durch die zeilenweise erhaltenen mittleren Intensitäten geteilt werden.

Durch die Linsenabbildung werden die Speckle nicht mehr einfach nur noch durch die Größe des Streuvolumens wie in Gleichung (3.1) beschrieben, sondern so wie in Cipelletti und Weitz [69] dargestellt. Es muss der Kohärenzflächenfaktor Λ mit Hilfe des Strahlprofils und dem komplexen Kohärenzflächenfaktor berechnet werden. Die Autoren testeten ihre Überlegungen in Kleinwinkelgeometrie mit einer Linse vor ihrer CCD Kamera an verdünnten Kolloiden. In dem beschriebenen Fall handelte es sich um winzige Speckle, die in Kreisen gleicher Intensität und Impulsübertrages \vec{q} gemessen

wurden. Der Detektor mittelt über mehrere Speckle und die Korrelation fällt also schon stark ab, weil keine einzelnen Speckle aufgelöst werden. Im Fall dieser Arbeit stellt sich die Situation anders da. Es wird nicht in Kleinwinkelgeometrie gemessen, sondern in Weitwinkelgeometrie, sodass gleiche Impulsüberträge \vec{q} nicht auf Ringen sondern vertikal zur Streuebene entlang der y -Achse liegen.

Weiterhin wurde berücksichtigt, dass unter Umständen keine homogene Ausleuchtung (keine gleichmäßige Beleuchtung) des Kamerachips stattfindet. Die Korrelationsfunktion soll durch Ensemblemittelung der Intensität normiert werden. Dabei sind aber Speckle gleicher Fluktuationsstärke mit ihrem entsprechenden Ensemblemittel zu normieren. Da die Kamera leicht inhomogen durch das Streuvolumen beleuchtet wird, muss dies bei der korrekten Normierung berücksichtigt werden. Zeilen entlang des Laserstrahls haben näherungsweise gleiche Intensitäten. Wenn man eine Linse verwendet sind die Speckle entsprechend des Laserprofils heller oder dunkler. Ohne Abbildungsoptik ist diese Wölbung geringer. Es wird der jeweilige Korrelationswert durch zeilenweise Mittelung der Intensität normiert. Diese Werte werden abschließend gemittelt und an einen Vektor angehängt, der alle Korrelationswerte mit einem Bildabstand (time-delay Δt) enthält. Die Reihenfolge der Korrelationswerte ist so gewählt, dass die Korrelationswerte mit den zuerst aufgenommenen Bildern an erster und die zuletzt aufgenommenen Bilder am Ende stehen. Diese Vektoren werden nun parallel für alle gewünschten Abstände der Bilder berechnet und zu einer Matrix mit allen Korrelationswerten zusammengeführt.

Das Auslesen einer Zeile ergibt eine instantane Korrelationsfunktion $g_2(t, t_w)$. Durch Mitteln über alle Korrelationswerte kann die Korrelationsfunktion $g_2(t)$ erhalten werden. Durch Berechnung der quadratischen Abweichung von dieser Funktion wird χ_4^2 berechnet. Große Fluktuationen in dieser Größe können in ergodischen Messungen auf Probleme der Messung hinweisen. Eine Million Bilder mit ungefähr einer halben Million Pixel zu korrelieren dauert ca. einen Tag. Als Ausgabe erhält man eine Matrix, die farbig die Korrelation zwischen zwei korrelierten Bildern zeigt. Auf der y -Achse ist die Korrelationszeit und auf der x -Achse der Zeitpunkt des ersten Korrelationsbildes aufgetragen. Die Matrix kann ein guter Hinweis auf Probleme in der Messung sein. Unter anderem kann so das Altern von Systemen beobachtet werden.

3.4 Teilheterodyne Streuung und molekulare Reorientierung

Zur Messung molekularer Reorientierung ist, wie bereits besprochen, die VH -Streu-geometrie geeignet. Die Gleichung (2.13) besitzt den Anteil $F_s(\vec{q}, t)$, der mit transla-torischer Bewegung auf der Längenskala \vec{q}^{-1} verknüpft ist. Dieser Teil ist in der Regel mindestens 1000 mal langsamer als der Rotationsteil $F_a(t)$ und wird meist in guter Näherung als statisch angenommen. Um den Rotationsteil auszuwerten, benötigt man Zugang zur Autokorrelationsfunktion, welche im Normalfall über die Siegert-Relation aus der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion errechnet wird. Bei gut depolarisierenden Molekülen kann man direkt Gleichung (2.19) anwenden. Dies entspricht dem Ziehen einer Quadratwurzel.

Im Fall schwach streuender Systeme kann dies jedoch zu Problemen führen. Hier-bei kann ungewollt reflektiertes Licht von vergleichbarer Intensität wie das Streulicht selbst sein, was in der Theorie berücksichtigt werden muss. Diese Situation ist in Abbil-dung 3.9 beispielhaft illustriert. Die um eins reduzierte Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t) - 1$ fällt in diesem Beispiel nicht nur durch molekulare Prozesse ab, sondern auch durch andere Beiträge. Es gibt ein Plateau $B - 1$, welches durch Licht mit fester Pha-senbeziehung erzeugt wird, z.B. durch Reflexe. Das zugehörige Feld kann als Feld eines lokalen Oszillators E_{LO} betrachtet werden. Dieses Konzept wird in Abschnitt 4.2 noch einmal ausführlicher aufgegriffen. Statische Beiträge sollten nach Abschnitt 3.3.2 bei einer zeitlichen Mittelung keinen Abfall der Korrelationsfunktion zur Folge haben. Da aber leicht ein Gangunterschied größer als die Wellenlänge durch die unterschiedlichen Wege entsteht, führt dieses Oszillatorfeld E_{LO} durch kleinste relative Abstandsänderun-gen in der Probenzelle zum Zerfall der Korrelation. Dies führt zur Situation, dass bei teilheterodyner Streuung zusätzliche Abfälle im Langzeitplateau auftreten.

Die Heterodynität wirkt sich auch auf das Intercept aus. Streng genommen kann man aus dem Absinken des Interceptes die Heterodynität berechnen. Das Intercept ist aber auch dadurch bestimmt, wie stark die Korrelation schon durch die Speckleschärfe Λ und durch schnellere Dynamik (mikroskopische Dynamik) im Pikosekunden-Bereich reduziert wurde. Berechnet man nun mit der Siegert-Relation (2.19) die Feldkorrela-tionsfunktion $g_1(t)$, dargestellt in Abbildung 3.9 (blau), macht man sehr große Fehler durch das nicht richtig berücksichtigte Plateau, da man durch das Wurzelziehen das Plateau überschätzt und auch der Rest der Funktion deutlich deformiert wird.

Um dieses Problem zu behandeln, muss in der Gleichung berücksichtigt werden, dass das System weder vollständig homodyn noch komplett heterodyn ist. Wie in diesem Fall aus der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion die Feld-Autokorrelationsfunktion zu berechnen ist, wird bereits bei Bremer et al. [70] erörtert. Wir haben ihren Ansatz über-nommen und um die Berücksichtigung mikroskopischer Dynamik, die schneller als die kürzeste Messzeit ist, erweitert [7, 71]. Ausgangspunkt ist der generelle Ansatz einer nicht normierten Intensitätskorrelationsfunktion

$$G_2(t) = B\Lambda C^2 |g_1(t)|^2 + 2B\Lambda C(1 - C)|g_1(t)| + B. \quad (3.12)$$

Hierbei ist der Grad der Heterodynität durch $C = \langle I_s \rangle / (\langle I_{LO} \rangle + \langle I_s \rangle)$ beschrieben. Die Intensität I_s des Streulichtes wird mit der Streuintensität des lokalen Oszillatorfeldes I_{LO}

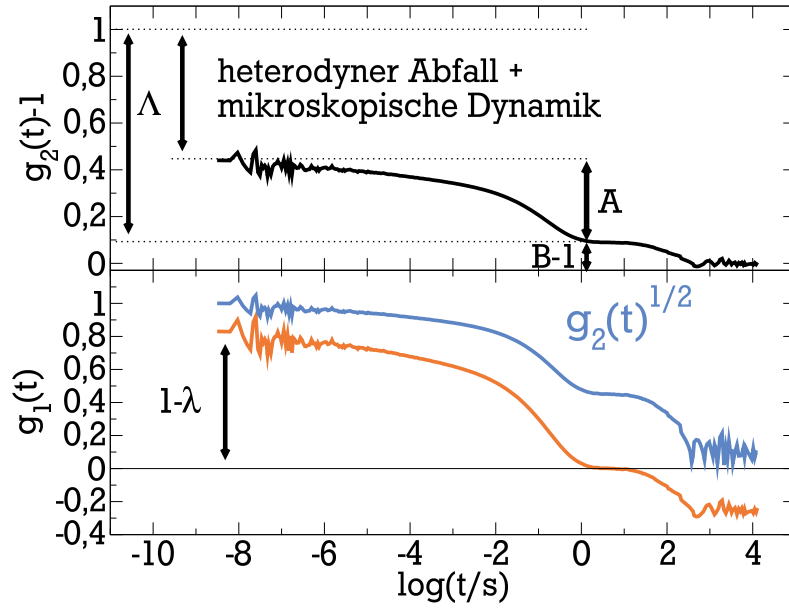


Abbildung 3.9.: Darstellung der Berechnung von $g_1(t)$ aus $g_2(t)$ mit Hilfe der Siegert-Relation Gleichung (2.19) und der erweiterten Siegert-Relation für teilheterodyne Streuung (Gleichung 3.17)

in Bezug gesetzt. Im Grenzfall voller Homodynität gilt $C \approx 1$ und die bekannte Siegert-Relation (Gleichung (2.19)). Wäre das Feld des lokalen Oszillators E_{LO} amplituden- und phasenstationär, gäbe es den letzten Abfall in der Korrelationsfunktion Abbildung 3.9 nicht. So muss hier auf einen Wert $B \neq 1$ normiert werden

$$g_2(t) = G_2(t)/B \quad (3.13)$$

und man erhält die Form:

$$g_2(t) = \Lambda C^2 |g_1(t)|^2 + 2\Lambda C(1 - C)|g_1(t)| + 1. \quad (3.14)$$

Zu beachten ist hierbei, dass, wenn die Artefakte, die zum Abfall des lokalen Oszillatorfeldes E_{LO} führen, nicht auskorreliert werden, der dadurch erzeugte Korrelationsanteil von $G_2(t)$ abgezogen werden muss. Es handelt sich dann um einen Anteil $G_2(t) - (B - 1)$, der subtrahiert werden darf.

Grundsätzlich enthält das Intercept der gemessenen Korrelationsfunktion im Korrelationswert $g_2(t_0)$ der kürzesten aufgenommenen Zeit die Information über den Grad der Heterodynität, wenn das Intercept $A = g_2(t_0) - 1$ und $g_1(t_0) \approx g_1(0) = 1$ ist. Eine gute Abschätzung ist dann

$$C = 1 - \sqrt{1 - A/\lambda}. \quad (3.15)$$

Zusätzlich muss mikroskopische Dynamik im Bereich von Pikosekunden berücksichtigt werden. Diese reduziert die Feldautokorrelation auf einen niedrigeren Wert $g_1(t_0) = 1 - \lambda < 1$. Dies führt zu

$$C = \frac{1 - \sqrt{1 + A/\lambda - 2A/(\lambda\Lambda)}}{2 - \lambda}, \quad (3.16)$$

was verwendet werden kann, um Gleichung (3.14) zu lösen. Es wird so

$$g_1(t) = \frac{1}{C} \left(\sqrt{(1-C)^2 + (g_2(t)-1)/\Lambda} - 1 \right) + 1 \quad (3.17)$$

erhalten. Mit dieser Gleichung wurde $g_1(t)$ (die orange Kurve in Abbildung 3.9) mit einer geschätzten mikroskopischen Dynamik von etwa $\lambda = 0,2$ ausgerechnet.

3.5 Artefaktreduktion

Im vorherigen Abschnitt wurde besprochen, wie teilheterodyne Streuung in der Analyse behandelt werden kann. Sobald die Streuung heterodyn wird, gibt es aber auch Effekte, die nicht einfach durch Berücksichtigung eines lokalen Oszillatorfeldes zufriedenstellend behoben werden können. Deshalb sollen in diesem Abschnitt die zeitliche Korrelation von Lichtwegdifferenzen diskutiert werden, wie einerseits Heterodynität vermieden werden kann und wie andererseits der bereits bestehende heterodyne Zustand stabilisiert werden kann. Die Änderung des Lichtweges des lokalen Oszillator-Feldes führt zu Phasenverschiebungen bezüglich des Streulichts. Die Phasenverschiebung ändert das Specklemuster und bewirkt einen unkontrollierbaren Korrelationsbeitrag. Interessant sind also die Quellen, die zur Heterodynität und der zeitlichen Änderung des heterodynen Anteils führen:

- Probenintrinsisch: Gasblasen, Kristalle, Dreck/Staub, schwacher Kontrast, Fluoreszenz
- Externe Faktoren, die Gangunterschiede erzeugen: Vibrationen (Stöße), Schall (Luftdruckänderungen), thermische Ausdehnung, Reflexe an optischen Elementen, Staub (im Laserstrahl)

All diese Faktoren führen zu unerwünschten Beiträgen im Korrelationsabfall, indem sie entweder zu heterodynem Streulicht führen, Veränderungen von vorhandenem heterodynem Streulicht oder zu beidem. Im Folgenden sollen systematisch diese Störquellen in der Messung behandelt werden. Begonnen wird mit der Beschreibung von Ursachen der Heterodynität im Signal und den getroffenen Maßnahmen, diese zu verhindern. Danach geht es darum, wie man im unvermeidlichen heterodynen Anteil des Signals Veränderungen im Lichtweg verhindern kann, die zu unerwünschten Korrelationsbeiträgen führen.

3.5.1 Reflexe

Grundsätzlich kann Licht in den Detektor gelangen, das nicht korreliert ist und keine definierte Phasenbeziehung besitzt. Dies wird zu keinem beobachtbaren Korrelationsabfall führen, aber den Kontrast verschlechtern, was das Intercept der Korrelationsfunktion absenkt. Etwas anderes ist Licht, welches eine Phasenbeziehung hat und interferenzfähig ist. Dieses Licht kann zum Beispiel von Reflexen des Primärstrahls herrühren. Wie im vorherigen Abschnitt 3.4 angesprochen, kann Licht von Reflexen durch Streuzentren, die fix in der Probe sind oder durch allgemeine Reflektionen oder Mehrfachstreuung entstanden sein. Dieses Licht hat nun eine feste Phase zum eigentlichen Streulicht der Moleküle. Wenn sich nun die Quellen der Reflexe zu der molekularen Streuung leicht verändern, gibt es eine andere feste Phasenbeziehung. Dies führt zu einer Änderung des Gangunterschiedes und des Streubildes, ein ungewollter Korrelationsabfall entsteht. Wie in Abschnitt 3.3.2 besprochen, würde bei einer Zeitmittelung ohne diese relative Verschiebung eine feste Korrelation bestehen, die die Intensitätskorrelationsfunktion auf Eins (absolut unkorreliert) abfallen lässt. In der Kamera würde ein Plateau

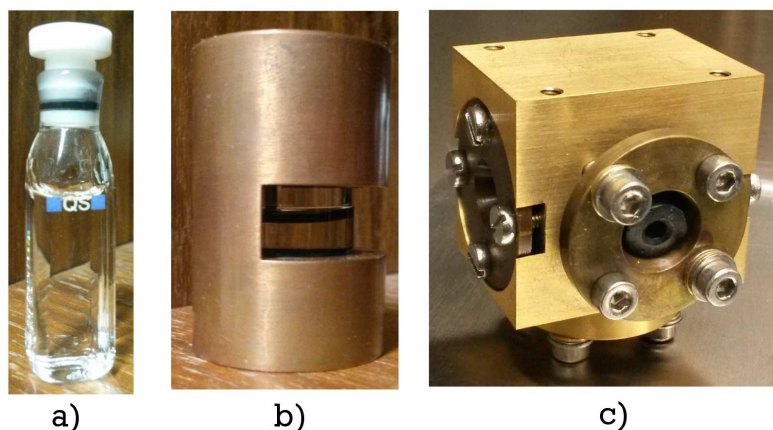


Abbildung 3.10.: a) Helma Spezialküvette; b) eine runde Kupfer Zelle c); eine eckige Messingzelle

erscheinen. Wenn sich das Licht aber durch Reflexe und molekulare Streuung relativ zueinander bewegt, wird auf dieser Zeitskala der Bewegung die Korrelationsfunktion der Specklemittelung (Kamera) abfallen und in der Zeitmittelung (Faser) ein Plateau entstehen, das auf der selben Zeitskala abfällt.

Diese Reflexe können dadurch minimiert werden, dass der Strahl möglichst wenig divergiert und Reflexe möglichst vom Detektor fern gehalten werden. Eine Maßnahme war es, die blanke Edelstahlvakuumhülle mit schwarzem absorbierendem Material auszukleiden. Die Fenster der Vakuumhülle bestehen aus speziell entspiegelten Fenstern, die gut gereinigt sind.

3.5.2 Probenzellen

Die Probenzelle ist eine wichtige Komponente, wenn es darum geht, unerwünschtes Streulicht zu verhindern. In Abbildung 3.10 sind drei verschiedenen Zellen zu sehen, die in der Lichtstreuanlage während der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Es handelt sich um a) eine Glasküvette, b) eine runde Kupfer-Teflon-Glaszelle, c) eine eckige Messingzelle⁷. Alle haben gewisse Vor- und Nachteile.

Eine geeignete Probenzelle muss eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, die nicht immer alle gut gleichzeitig zu erfüllen sind. Die Probenzelle muss hochvakuumdicht sein, um im Kryostaten platziert werden zu können, während die Temperatur schnell zwischen 450 K und unter 77 K geändert wird. Andererseits soll die Probenzelle keine unerwünschten chemischen Reaktionen mit der untersuchten Substanz durchführen und gut zu reinigen sein, um extrem staubfrei zu sein. Weiter sollte sie wenig Reflexe erzeugen.

Die Küvette ist eine Spezialanfertigung von Hellma aus Glas (Heraeus Suprasil) und hat einen Innendurchmesser von 8 mm. Die Wände sind planparallel geschliffen. Verschlussen wird die Küvette durch einen Teflonstopfen mit O-Ring. Die Küvette zeichnet

⁷ Baulgleich existiert auch eine Kupferversion der Zelle.

sich durch verschmolzene Kanten aus, die gegenüber gesinterten Küvetten kaum Verspannungen aufweisen, die zum Reißen beim Kühlen führen könnten.

Die runde Kupferzelle ist von Sebastian Schramm [72, 73] entwickelt worden und besteht aus einem Kupfer-Hohlzylinder, in dem ein schwarzer Teflonzylinder mit verbautem Glasröhrchen steckt. Der Innendurchmesser ist 18 mm. Verschlussen wird die Zelle von oben und unten durch gepresste Teflonscheiben.

Die eckige Messingzelle wurde während dieser Arbeit entwickelt, um Reflexe zu reduzieren, was sie durch entspiegelte Fenster mit großem Abstand bewerkstelligt. Sie besteht aus einem Kupfer- oder Messingblock, der eine durchgehende Bohrung für den Laserstrahl besitzt, eine orthogonale Sackbohrung für den Austritt des Streulichts und eine dritte zur Befüllung und als Ausgleichsvolumen für die thermische Kontraktion der Probensubstanz. Die Löcher sind durch entspiegelte Fenster mit O-Ringen dicht verschlossen. Eintritts- und Austrittsfenster sind 18 mm voneinander entfernt.

Das Probengefäß muss einige Bedingungen erfüllen. Es muss inert sein, es sollen also keine unerwünschten Reaktionen zwischen Zelle und untersuchter Substanz in ihm stattfinden. Für diese Zwecke ist Glas gut geeignet. Auch die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten kann hier durch optionale Silanisierung der Wände kontrolliert werden. Teflon hat sich in der Vergangenheit durchaus auch als inert bewährt. Kupfer und Messing können unter Umständen korrodieren und müssen deshalb als Quelle von Problemen in Betracht gezogen werden. Auch können O-Ringe bei einigen Substanzen nicht ausreichend lösungsmittelbeständig sein und es kann Indium zur Dichtung in Betracht gezogen werden.

Thermische Leitfähigkeit ist für gute Kühlraten, zuverlässige und genaue Temperaturkalibrierungen und geringe Temperaturgradienten wichtig. Eine reine Metallzelle ist hierfür am besten.⁸ Die Temperatur wird praktisch sofort weitergeleitet und von allen Seiten bestmöglich gleichmäßig eingebracht. Glasküvetten müssen durch Wärmeleitpaste angekoppelt werden, was zu unterschiedlichen Wärmeankopplungen und zu komplexen Gradienten führen kann. Teflon zur Wärmeankopplung bietet zwar eine zuverlässigere Ankopplung, führt aber auch zu einer langsameren Wärmeankopplung und zu geringen möglichen Kühlraten, wobei schwarzer Teflon aufgrund von Kohlenstoffeinschlüssen günstiger ist. Es hat sich im Rahmen der Masterarbeit von Florian Pabst [48] herausgestellt, dass für eine genaue Temperaturkalibrierung auch der genaue Wärmefluss in Betracht gezogen werden muss. Der Kaltfingerkryostat erzeugt unterschiedliche Temperaturen in der Probe bei unterschiedlichen Temperaturgradienten durch unterschiedliche Kühlleistungen. Dies wird weiter dadurch modifiziert, wie die Probenzelle beschaffen ist. Eine homogene schnelle Kühlung von allen Seiten ist wünschenswert, ist aber bei der Glasküvette oder der runden Zelle nicht unbedingt gegeben. Eine heizleistungsabhängige Kalibrierung der Zellen ist sehr aufwändig, führt aber zu guten Ergebnissen mit einer absoluten Genauigkeit im Bereich von einem halben Kelvin.

Dichtigkeit ist eine sehr wichtige Eigenschaft. Da die Zelle direkt im Hochvakuum eingesetzt wird, muss sie hochvakuumdicht sein, während sie gleichzeitig Temperaturunterschiede von vielen Kelvin aushalten muss. Der normale Operationsbereich liegt zwischen 400 K und 80 K. Eine Glasküvette mit wenigen inneren Verspannungen erweist

⁸ Es ist zu beachten, dass große Massen das System allgemein thermisch träger machen.

sich hier als sehr zuverlässig. Weiter muss sie gut in den Halter passen, weil sonst der Halter beim schnellen Abkühlen die Küvette zerquetscht. Das Kupfer der Halterung kontrahiert schneller als das Glas. Die runde Zelle ist aufgrund der Teflon-Dichtung nicht immer dicht. Ob Zellen dicht sind und während des Abkühlens zeitweise undicht sind, scheint zufällig. Während sich die drei Komponenten Teflon, Glas und Kupfer bei abrupter Temperaturänderung zusammenziehen, kommt es durchaus zu undichten Phasen. Das Teflon ist bei der runden Zelle sowohl Wärmeleitschicht als auch Puffer zwischen Glas und Kupfer, sodass das Glas beim Abkühlen nicht springt, weil das Kupfer schneller kontrahiert. Die eckige Zelle hat wenig Probleme mit Dichtigkeit, wenn die O-Ringe richtig eingebaut sind.

Für Lichtstreuung sind natürlich die optischen Eigenschaften sehr wichtig. Reflexe und Einflüsse der Zelle auf den Strahl sollen minimiert werden. In einem Kryostaten ist der Einsatz eines Indexmatching-Bades, um Eintrittsreflexe zu vermeiden, eher schwer denkbar. Die Glasküvette besitzt keine entspiegelten Fenster, die Reflexe reduzieren würden. Sie hat aber plane Fenster, die, geeignet justiert, den Lichtweg nicht beeinflussen. Die rechteckige Zelle hat auch plane Fenster, aber es können günstige entspiegelte Fenster verwendet werden. Außerdem sind Ein- und Austrittsfenster weiter vom Streuvolumen entfernt. Die runde Küvette verzichtet sowohl auf Entspiegelung als auch auf die plane Fläche. Der vergleichsweise große Radius schwächt Probleme der gekrümmten Glasoberfläche ab. Weiter bringt sie die Eintritts- und Austrittsfenster noch weiter auseinander als in der Kupferzelle. Das große Streuvolumen ist aus allen Winkeln zugänglich und ansonsten von schwarzen Oberflächen umgeben und bietet so den entscheidenden Vorteil, dass alles Licht aus dem Streuvolumen abgestrahlt werden kann oder geschluckt wird. In der eckigen Zelle hingegen wird Licht teilweise gefangen oder innerhalb der Küvette hin und her reflektiert.

Das winkelgetreue Messen ist am einfachsten in einer runden Küvette. Der vom Brechungsindex n abhängige Streuvektor im Falle von planaren Fenstern in rechteckiger Geometrie lässt sich berechnen als

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \left(\frac{\pi}{-2 \arcsin \left(\frac{\sin(\pi/2 - \theta)}{n} \right)} \right) \quad (3.18)$$

mit Wellenlänge λ und dem vom Goniometer angefahrenem Winkel θ . Der zugängliche effektive Streuwinkel wird kleiner und damit auch der messbare q -Bereich. Der optisch durch die Probenzelle begrenzte Zugang ist für die eckige Küvette zwischen 70° und 110° . Nach Berücksichtigen der rechteckigen Geometrie und dem Brechungsindex für z.B. 1,2-Propandiol ist der reduzierte Winkel zwischen 77° und 103° , was zu einem sehr kleinen Bereich an zugänglichen Streuvektoren $|\vec{q}|$ zwischen $2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ und $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ führt. Diese Situation ist für die runde Zelle wesentlich besser, da der Winkel nur durch die Vakuumhülle und die Strahlfälle begrenzt ist.

Ein weiterer Punkt für die Eigenschaften der Probenzelle ist die Meniskusbildung beim Abkühlen. Glasbildner kontrahieren bei Abkühlen und verändern ihre Viskosität. Wenn die Flüssigkeit ihre Oberflächenenergie optimiert und an der Wand haftet, aber gleichzeitig weiter kontrahieren muss, führt dies dazu, dass sich zwischen den Wänden ein Meniskus ausbildet. Dieser wird bei Temperaturen oberhalb von T_g nur sehr langsam

ausgeglichen und unterhalb gar nicht mehr. Der Meniskus hat abhängig vom Durchmesser der Zelle und der Kühlrate eine ungünstige Form und kann unter Umständen dem Streuvolumen nahe kommen und so zu Problemen führen. Große Durchmesser begünstigen flachere Menisken und lange Küvetten ermöglichen es, dass der Meniskus selbst in der Nähe der Glasübergangstemperatur noch weit weg vom Streuvolumen sein kann. Weiter kann es passieren, dass sich die Probe von der Wand löst oder die glasig erstarrte Flüssigkeit reißt. Diese Effekte schienen in der runden Zelle bisher am wenigsten ausgeprägt.

Eine weitere wichtig Eigenschaft, die im nächsten Abschnitt noch diskutiert wird, ist, wie gut eine Probenzelle/Küvette zu reinigen ist.

3.5.3 Probenpräparation

Unerwünschtes Streulicht kann in der Probe durch verschiedene Ursachen entstehen, die teilweise präparativ zu verhindern sind. Als erstes soll es um das Problem der Lichtstreuung an Staubpartikeln gehen. Staub streut sehr stark und führt sogar zu großen Einflüssen, wenn der Strahl ihn nur touchiert. Staub kann oft effektiv durch 200 nm Filter beseitigt werden. Diese filtern die problematischsten Verunreinigungen, die größer als die Lichtwellenlänge sind, aus der Probe. Besser, aber teurer und nur für sehr niedrig viskose Flüssigkeiten sind 20 nm Filter. Schwieriger ist in vielen Fällen das Reinigen der Probenzellen. Eine saubere Flowbox ist für eine saubere Probenzelle/Küvette und die Präparation sehr wichtig. Inzwischen hat es sich bewährt, die Zellen mit Lösungsmitteln zu reinigen, wobei die Lösungsmittel auf jeden Fall zu filtern sind. Rückstandslose Scheibenreinigung ist mit 2-Butanon gut möglich, da es keine Schlieren hinterlässt. Das Entfernen des Staubs ist die Hauptherausforderung, da viel Staub in der Luft enthalten ist. Zum Entfernen des Staubs ist ein Befüllen der Zelle mit Milliporwasser und ruckartiges Ausschütten bisher erfolgreich gewesen. Dies muss mindestens 20mal geschehen (besser 30-50mal). Die runde Kupferzelle ist hierfür am besten geeignet, da sie nicht so kleine Kanäle hat, in denen die Oberflächenspannung das Wasser festhält und damit auch den Staub. So gereinigt können die Zellen in der Flowbox mit einer Heizplatte gründlich getrocknet werden.

Eine weitere Ursache unerwünschter Streuzentren kann ausfallendes Wasser sein. In vielen Flüssigkeiten ist Wasser gelöst, welches unter Umständen ausfällt. Neben dem Verwenden frisch gekaufter Substanzen oder dem Destillieren kann unter Umständen der Einsatz eines Molekularsiebes erfolgreich sein, den Wassergehalt so zu senken, dass kein Wasser mehr auskristallisiert und starke Streuung hervorruft.

Manche Substanzen neigen unter Umständen zum Kristallisieren und können durch schnelles Abkühlen daran gehindert werden. Leider sind im verwendeten Kaltfingerkryostaten effektiv keine Kühlraten schneller als 10 K/min erreicht worden.

Polymere können große Mengen Gas und Staub enthalten, wobei Staub bei den Produktangaben in der Regel ignoriert wird und die Stoffe als "sauber" gelten. Um den Staub zu entfernen müssen die Polymere gefiltert werden. Dazu werden sie gelöst und anschließend gefiltert. Eine Möglichkeit, wieder ein Pulver zu erhalten, ist das Ausfällen, Abfiltrieren und anschließendes Trocknen. In Mischungen mit diesen Polymeren wird viel Gas gelöst sein, welches gut durch Entgasen entfernt werden kann. Dabei

wird die Mischung in Stickstoff stark abgekühlt und dann über der Probe ein Vakuum erzeugt, welches dann beim Auftauen durch das gelöste Gas wieder aufgefüllt wird.

3.5.4 Optischer Tisch

Die Basis des Experiments ist ein optischer Tisch, der das Experiment gegen Vibrationen des Bodens isoliert. Die Wichtigkeit einer solchen Maßnahme wird teilweise in Abbildung 3.11 veranschaulicht. Als Modellsituation wurde unter 145° Detektionswinkel mit der Faseroptik eine Toluolprobe so bei Raumtemperatur vermessen, dass die molekulare Dynamik viel zu schnell für die Zeitauflösung der Photonenkorrelation ist. Als korreliertes Licht ist ein Reflex des Lasers eingekoppelt. Dieser stellt den problematischen Lichteinfluss isoliert dar. Dieses korrelierte Licht dürfte im Idealfall bei Lichtreflexen mit statischer Phasenbeziehung keine Effekte in der Korrelationsfunktion hervorrufen, da eine Zeitmittelung vorgenommen wird. Ein Abfall der Korrelation muss durch die Anlage oder einen anderen Effekt verursacht werden, der zu einem Korrelationsverlust führt. In dieser Anordnung kann versucht werden, mögliche Artefakte in der aufgenommenen Korrelationsfunktion zu isolieren.

In Abbildung 3.11 sind die Isolatoren (NewPort S-2000) des optischen Tisches einmal nicht mit Luft gefüllt (schwarze Kurve), sodass der Tisch vom Boden nur durch die dämpfende Wirkung der Tischplatte isoliert ist. Im zweiten Fall (blaue Kurve) sind die Isolatoren mit Luft gefüllt. So gedämpft ist die Resonanzfrequenz der einzelnen Isolatoren 1,3 Hz. Bei dieser Frequenz wird eine Vibration um den Faktor 10 verstärkt, während alle höheren Frequenzen dramatisch reduziert werden und alle niedrigeren eins zu eins weiter geleitet werden. Im gedämpften (schwarz) Fall sind zwei Abfälle zu sehen, der erste bei ca. 100 ns. Dieser ist wahrscheinlich durch schnelle Dynamik extrem großer Verunreinigungen in der Testsubstanz verursacht. Es folgt ein Plateau mit einer Schwingung. Nach dieser kommt ein Abfall bei ca. 100 ms.

Der Unterschied zwischen einem durch die Isolatoren gedämpften Tisch in blau und einem nur durch die Platte gedämpften Tisch in schwarz liegt in einem Abfall im Mikrosekundenbereich. Im Spektrum ist ein breiter Peak durch diesen Abfall zu erkennen. Dieser wird durch den Tisch unterdrückt, sodass nur ein Peak bei 25 Hz zu sehen ist. Das Spektrum zeigt, dass die Isolatoren in Kombination mit der Tischplatte alle Resonanzen bei Frequenzen die kleiner sind als 1 Hz effektiv unterdrückt. Die überbleibende Resonanz bei 25 Hz ist in der Autokorrelationsfunktion als Schwingung zwischen Mikrosekunden und zehn Millisekunden zu sehen. Sie muss einen anderen Weg der Einkoppelung in das Experiment als vom Boden über den Tisch finden.

Die Tischplatte bietet schon ohne die gerade besprochenen Isolatoren eine nicht zu unterschätzende Isolation. Die geschickte Konstruktion mittels einer Wabenstruktur erzeugt eine hohe Steifigkeit, wodurch Vibrationen bereits stark vermindert werden. Nur die Eigenfrequenzen der Tischplatte bieten die Möglichkeit einer ausgeprägten Schwingung. In Abbildung 3.12 ist ein Spektrum eines aktiven Eigenfrequenz-Dämpfungssystems von NewPort ⁹ abgebildet. Es handelt sich um ein Messgerät, welches ein fre-

⁹ Ein "Bolt-on Dampers with IQ Damping Technology", der uns freundlicherweise von Newport ausgeliehen wurde.

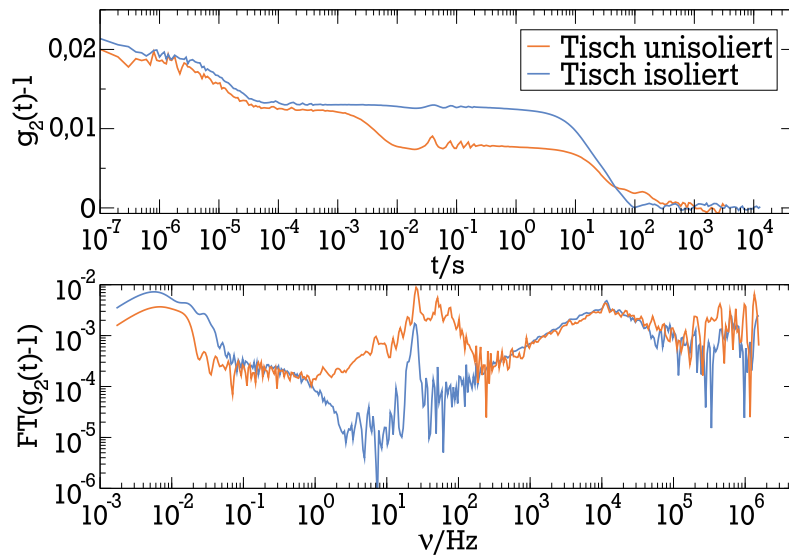


Abbildung 3.11.: Toluol bei Raumtemperatur unter einem Detektionswinkel von 145° . Korrelation eines Reflexes. Obere Darstellung zeigt Korrelationsabfall für einen gedämpften Tisch (blau) und nicht gedämpften Tisch (orange) und die resultierenden Artefakte. Untere Darstellung zeigt das zugehörige Spektrum.

quenzverschobenes Feedback in das System einkoppeln kann. Der Einwirkungsbereich ist dabei optimiert auf die möglichen Eigenfrequenzen einer optischen Tischplatte wie sie im Aufbau verwendet wird. Die Eigenfrequenz liegt im Bereich von ca. 100 Hz. Das Gerät kann Schwingungen auf dem optischen Tisch von 20 Hz bis 720 Hz aufnehmen. Menschliche Sprache bei Zimmerlautstärke im Raum zeigt deutliche Ausschläge im Mikrometerbereich auf der Tischplatte. Die Messung in Abbildung 3.12 zeigt nun in blau das Spektrum der Schwingungen in einer stillen bereits hoch optimierten Laborsituation und der aktiv gedämpften Situation. Diese Messungen sind zur gleichen Zeit aufgenommen, wie die Abbildung 3.11. Die rote und blaue Kurve in Abbildung 3.12 verlaufen praktisch identisch. Dies zeigt, dass die Eigenmoden des Tisches nicht anschwingen. Es sind keine Eigenmoden des Tisches zu messen, was nicht verwunderlich ist, da die Tischplatte bereits zusätzliche optimierte Masse-Feder-Systeme verbaut hat, die phasenverschoben die Eigenschwingungen der Tischplattenresonanzen abschwächen.

Es ist weiter in Abbildung 3.11 zu sehen, dass es keine Amplitude auf dem Tisch gibt, die in einer größeren Auslenkung als 40 nm resultiert. Dies ist weit unterhalb der verwendeten Wellenlänge. Folglich bietet die Tischplatte eine ausgezeichnete Basis für das Experiment. Dies schränkt den Raum der Möglichkeiten für Artefakte stark ein.

Damit der Tisch immer optimal arbeitet ist es wichtig, die Isolation zum Labor zu betrachten. Die vier Isolatoren des Tisches müssen immer mit so viel Luft befüllt sein, dass die Tischplatte eben ist. Dies kann mit einer Wasserwaage überprüft werden. Die Dämpfer haben eine zwei-Kammer Luftfeder, die durch eine Laminar Flow Membran verbunden sind. Die Dämpfer haben einen optimalen Arbeitsbereich von ca. 8 mm. In den Bereich kommen sie, indem die Isolatoren bei luftleeren Dämpfern parallel zum Boden mithilfe einer Wasserwaage eingestellt werden. Es wird dann mit Druckluft die

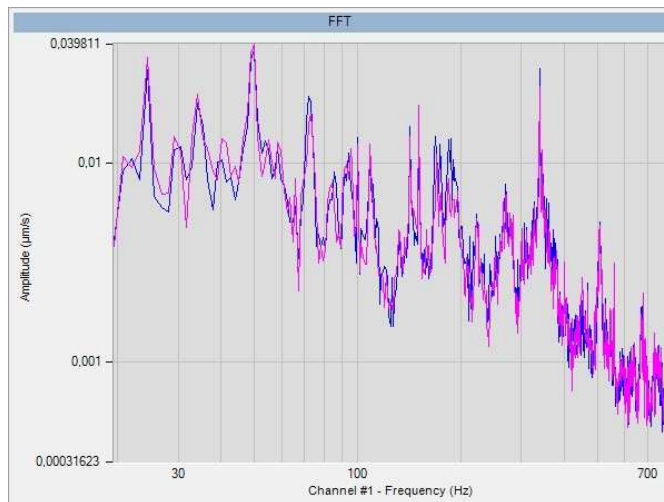


Abbildung 3.12.: Vibrationsspektrum aufgenommen mit "Bolt-on Dampers with IQ Damping Technology" von NewPort. Die Dämpfer waren in den Ecken des optischen Tisches angebracht.

Federstärke so eingestellt, dass die Tischplatte auf einem Luftpolster widerstandsarm im optimalen Bereich bewegt werden kann. Wenn sich die Gewichtsverteilung durch das Ablegen eines Schraubenschlüssels oder das Verfahren des Goniometers ändert muss der Tisch sich selbst anpassen. Er tut dies indem er drei Messarme hat, die, wenn sich ihre Position ändert, den Druck so lange in den Isolatoren anpassen bis die Tischplatte wieder in einer Ebene ist. Wenn die Tischplatte ruht ist die Druckluft durch Ventile abgekoppelt.

Die automatische Regelung ist nötig, da eine leichte Änderung des Gewichts zu schlechter oder praktisch keiner Dämpfung führt. Dies war früher ohne aktive Höhenregulation oft der Fall, da zum einen die Dämpfer über wenige Tage Luft verloren haben und durch unbemerkte Gewichtsverlagerungen die Dämpfer nicht mehr in ihrem Dämpfungsbereich arbeiteten.

Die Dämpferregelung selbst kann auch schwingen, wenn der Gesamtschwerpunkt des Tisches sich inklusive Aufbau nicht in einem Dreieck zwischen den Dämpfern und der halben Höhe zwischen den Dämpfern befindet. Bei einer minimalen Auslenkung aus dem Gleichgewicht wird diese Bewegung durch den verlagerten Schwerpunkt verstärkt. Dies wird durch die Druckluft dann überkompensiert. Dies kann stückweise verhindert werden, indem das System träge eingestellt wird. Ein kaum geöffnetes Nadelventil zwischen externem Überdruck und Dämpfer führt zu einer langsameren Druckangleichung.

Der verwendete Aufbau hat durch den Kryostaten mit Vakuummanipulator (siehe Abbildung 3.13) einen extrem hohen Schwerpunkt und ist damit grundsätzlich in keinem stabilen Zustand. Das Schwingen des Tisches wurde früher durch den Heber (Transferleitung des Kühlmittels) und den Anschluss des Turbopumpenschlauchs (Hochvakuum Wellschlauch) unterbunden. Dies verschlechtert allerdings die Isolation des Systems. Diese unberechenbaren Einflüsse sind zu minimieren, indem sich der Tisch bereits in einem stabilen Zustand befinden sollte. Das heißt, man kann den Schwerpunkt durch zusätzliches Gewicht unter den Tisch senken. Zu diesem Zweck wurden testweise große

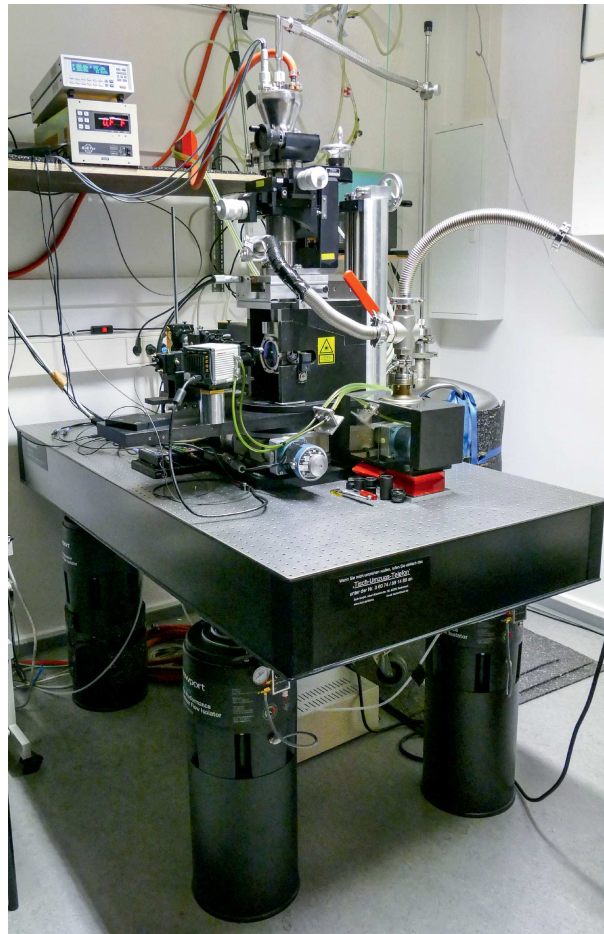


Abbildung 3.13.: Lichtstreuapparat auf optischem Tisch mit Kryostat inklusive Vakuummanipulator und Stickstoffkanne.

Mengen Blei unter dem Tisch angebracht. Allerdings ist das Erhöhen der Masse nicht gut für die Dämpfungsperformance. Deshalb wurde einer Verschiebung der Isolatoren und einer Kompaktifizierung der Anlage der Vorzug gegeben, sowie die beiden Isolatoren beim Kryostaten entgegen der Herstellerangaben auseinander gestellt. Dies führte zu einem stabilen Tisch. Die Position der Tischbeine ist normalerweise so gewählt, dass man die Eigenmoden der Tischplatte am geringsten anregt. Die größte Amplitude der Grundmoden des Tisches sind an den Ecken der Tischplatte, weshalb die Beine ein wenig von den Ecken weggerückt sind.

3.5.5 Heber für Flüssig-/Gas-Kühlmittel

Eine weitere Quelle für Probleme in den gemessenen Korrelationsfunktionen ist der Kühlmittelstrom. Das Kühlmittel wird aus einer Kanne mit Stickstoff (oder in Sonderfällen Helium) normalerweise durch eine isolierte Kapillare (Heber) zum Kryostaten geführt und dort weiter in einer Kapillare zum Wärmetauscher im Kaltfingerkryostaten gebracht. Dort ist ein Heizelement, welches die richtige Solltemperatur erzeugt. Danach

wird das Kühlmittel durch eine Kapillare aus dem Kryostaten geleitet und mittels einer Pumpe durch einen Schlauch abgesaugt.

Wenn flüssiger Stickstoff verwendet wird, ist es sehr schwer, eine sehr stabile Kühlleistung zu erzeugen und es kommt zu starken Vibrationen. Das verwendete flüssige Kühlmittel wird in der Kapillare verdampft, und es kommt stellenweise zu einer starken Expansionen von Gasvolumina. Dies führt zwar zu zusätzlicher Verdampfungskühlung, aber auch zu großen Blasen und Druckschwankungen, die den Kühlmittelfluss zeitweise unterbrechen. Resultieren kann also eine extreme Druckschwankung, die zu starken Vibrationen und auch zu großen Temperaturschwankungen von bis zu 1 K führen kann. Durch ein Ventil, das die Saugleistung hinter dem Kryostaten reguliert und ein Nadelventil, das die Zufuhr im gut isolierten Heber fein regelt, kann dieses Phänomen bei geschickter Einstellung reduziert werden. Entsprechend ist es bei einem schlecht isolierenden Heber mit nicht fein einstellbarem Nadel-Ventil praktisch unmöglich, das System zu stabilisieren.

Ein Heber besteht aus einer Hochvakuum enthaltenden Edelstahlhülle (die teilweise beweglich ist) und 50-70 dünnen Folien, die Strahlungswärme abschirmen. Unter 20 K wirkt sich zusätzlich ein extrem starker Kühlfalleneffekt der Aktivkohle im unteren Teil des Hebers aus, der das Isolationsvakuum dramatisch verbessert. Für ein gutes Vakuum im Heber muss er möglichst lange (eine Woche) ausgepumpt und geheizt werden. Die Temperatur darf aber 70 °C nicht überschreiten, da man sonst die Folien der sogenannten Superisolierung verschmilzt und Wärmebrücken baut. Die Kühlleistung und der Verbrauch an Kühlmittel kann durch einen guten Zustand des Vakuums merklich verbessert werden.

Um ein wirklich gutes PCS Experiment durchzuführen, sind weder die Temperaturschwankungen noch die Vibrationen akzeptabel. Die Vibrationen machen Messungen im 1-10 Sekundenbereich unmöglich, da dies der Zeitbereich ist, in dem die Druckschwankungen zu extrem unterschiedlichen Vibrationszuständen führen. Das Mittel der Wahl ist Gaskühlung. Dazu wird ein Heber verwendet, der mit einem Rohr ausgestattet werden kann, der das flüssige Gas der Kanne vom Einlass des Hebers fernhält und Löcher oberhalb des Kühlmittelstandes in der Kanne hat, um dort das Gas in den Heber zu lassen. Die Pumpe kann nun, wenn die Kanne verschlossen wird, das Gas ansaugen. Dieses wird im Rohr noch ein wenig gekühlt und geht dann ohne Phasenumwandlung durch die Kapillare. So sinkt zwar die Kühlleistung, weil die Verdunstungskühlung wegfällt, aber es gibt einen konstanten Kühlstrom ohne Druckschwankungen und deutlich weniger Vibrationen. Um den Druck in der Kanne zu regulieren, wurde mit Draht, einem Widerstand und einer regelbaren Spannungsquelle ein Heizelement nachträglich in die Kanne eingebracht.

Die Temperatur kann so mit Stickstoff nur noch bis 110 K reduziert werden, bei gut isoliertem Heber etwas tiefer. Für deutlich tiefere Temperaturen kann auf Helium zurückgegriffen werden. Bei Bedarf schneller Kühlraten ist die Wahl einer Kupferzelle und flüssigen Stickstoffes zu empfehlen. Der Heber kann bei voller Kanne so weit in die Kanne abgesenkt werden, dass das Rohr, welches den flüssigen Stickstoff vom Hebereinlass abhält, so tief ist, dass durch die Löcher, durch die normalerweise das Gas einströmt, flüssiger Stickstoff in den Heber gelangt. Dies bietet dann Kühlraten von

etwa 30 K/min^{10} , wenn die Zelle die Kühlung vom Kaltfinger gut genug in die Probe leitet (siehe Wärmewiderstand bei Probenzellen). Für die Messung kann anschließend die Temperatur stabilisiert werden und auf Gasbetrieb umgestellt werden, indem der Heber wieder so weit aus der Kanne gezogen wird, dass der Heber wieder nur Gas ansaugt. Ist der restlich Flüssigstickstoff verdampft kann stabil gemessen werden.

3.5.6 Einflüsse des Lasers

Für ein stabiles PCS Experiment ist ein stabiler Laser notwendig. Es kommt hierbei unter anderem auf eine gleichbleibende Intensität an. In einer Zeitmittelung würde eine Änderung der Intensität zu einem Korrelationsabfall führen. In einer Ensemblemittelung, wie sie in 3.3 definiert wurde, würde eine Intensitätsschwankung herausnormiert. Es gibt aber noch einen weiteren Effekt, bei der sich die Stabilität von Lasern, sowohl in der Form des Laserprofils (Transversale Moden) als auch in der Frequenz des Lasers, ändern kann. Selbst minimale Änderungen der Frequenz des Laserlichtfeldes können bei großen Gangunterschieden zu Korrelationsabfällen führen. Dies ist möglich, wenn das Streulicht und das reflektierte Licht im teilheterodyn Fall leicht andere Wege nehmen. Eine leichte Abweichung eines Lasers vom Gaußprofil bedeutet, dass noch weitere transversale Moden Anteile im Strahl enthalten sind. Diese anderen Moden-Anteile können sich, auch wenn sie schwach sind, ändern und das Streuvolumen damit ungleichmäßig ausleuchten. Diese zeitliche Schwankung der Ausleuchtung würde zu unterschiedlichen Zusammensetzungen des Streulichts führen. Um das Streuvolumen zeitlich immer gleichmäßig auszuleuchten, ist ein stabiles Gaußprofil von Vorteil.

Im Rahmen der Arbeit wurden Korrelationsabfälle auf der Zeitskala von 20 min beobachtet. Auf der gleichen Zeitskala wurden im Raum Temperaturschwankungen von $0,6 \text{ K}$, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, registriert. Beim Messen der Laserintensität wurde die gleiche Periodizität festgestellt. Diese Schwankungen konnten auf unter $0,2 \text{ K}$ reduziert werden. Dazu wurde der Luftstrom der Klimaanlage durch ein Hindernis auf den Boden geführt und der Regler direkt unter der Klimaanlage angebracht. Die direkte Regelung der Klimaanlage und die gleichmäßige Verteilung der Luft im Raum führt zu einer besseren Temperaturstabilität. Weiter sind direkte Erschütterung des Experiments durch starke Luftwirbel verringert.

Ein weiterer wichtiger Effekt ist Staub im Laserstrahl. Er führt zu einer fluktuierenden Deformation des Gauß-Profils. Diese Fluktuation lässt Specklemuster unscharf erscheinen. Dieses Phänomen ist auch aus der Holographie bekannt und wird dort mit Hilfe eines Raumfilters gelöst. Das Gauß-Profil des Lasers ist durch die Bewegung der üblicherweise großen Mengen von Staub mit einem Rauschen belegt. Dieses Profil wird durch eine Linse fokussiert und im Brennpunkt durch eine passende Blende beschnitten. Die Linse fouriertransformiert das Strahl-Profil und macht damit aus dem ursprünglichen Gauß-Profil ein schmales Gauß-Profil, wobei das Rauschen, das ursprünglich nur deutlich in der Mitte der Verteilung war nun gleichmäßig verteilt ist. Die Blende schneidet so hauptsächlich das Rauschen weg. Dies kann sehr wirkungsvoll sein und auch das

¹⁰ Diese hohe Kühlrate ist durch hohe Wärmekapazitäten und den Wärmewiderstand der verwendeten Probengefäße nicht zu erreichen. Effektiv sind 10 K/min realistisch.

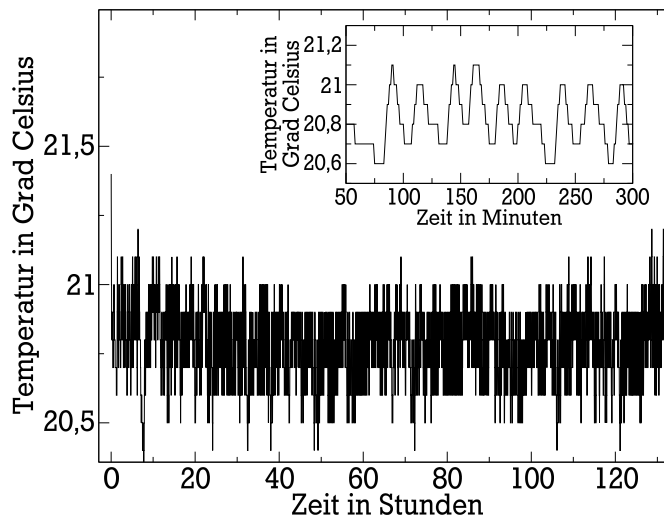


Abbildung 3.14.: Zeigt Temperaturosillationen im Raum, die zu Intensitätsschwankungen des Lasers führen. Diese können auf 0.2 K reduziert werden bei direkter Regelung und Luftführungsmaßnahmen.

Profil des Strahls an sich verbessern. Hinter einem solchen Filter wäre wieder Staub, welcher den Strahl erneut modifiziert. Versuche, den Strahl bereits kurz vor der Probe zu fokussieren und dort eine Blende aufzubauen, führten nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Es führte zu Verlusten an Streuintensität für die Faserdetektion und zu keiner ausreichenden räumlichen Filterung.

Als sehr wirkungsvoll erweist sich dagegen gründliches Putzen des Labors und Verwendung eines Raumluftfilters zur Reduzierung des Staubs in der Luft. Weiter wurde die Problematik durch die Verwendung von Glasrohren verbessert, in denen der Strahl verläuft. Beobachtet man den Strahl ohne Rohr, bewegen sich Staubpartikel trotz gereinigter Luft durch den Strahl. Es sind deutlich weniger aber immer noch viele. Verwendet man Glasrohre um den Strahl zu führen, bleibt innerhalb der Rohre der Staub fast in der Luft stehen. Es sind zeitweise keine oder nur einzelne Partikel zu sehen. Bei guter Beobachtung sieht man, dass der Staub nur sehr langsamen Schwingungen unterliegt. Für das Messen von Korrelationsfunktionen zwischen 10 Millisekunden und Stunden ist eine Langzeitstabilität des Strahl-Profils und damit die Kontrolle der Fluktuationen des Staubs unerlässlich. Der Staub ist der dominante Effekt, wenn kein anderer starker Relaxationsprozess in der Korrelationsfunktion zu sehen ist. Wenn die Rohre weitgehend dicht sind, werden auch die Schwingungen der einzelnen Staubkörner sehr langsam.¹¹ Die Bewegung des Staubs im Strahl wandelt sich von einer Schwingung zu einem eher diffusiven Verhalten, wie durch Sichtprüfung erkennbar ist.

In Abbildung 3.15 kann der Unterschied zwischen staubarmem und staubreichem Strahl betrachtet werden. Es sind zwei Fouriertransformierte Feldkorrelationsfunktionen von 3-Methyl-2-Butanol (3M2H) bei ca. 152,4 K zu sehen. Es ist ein minimaler Temperaturunterschied zwischen den Messungen. Während die schwarze Kurve glatt und artefaktfrei zwei Prozesse zeigt, ist die blaue Kurve mit vielen Peaks versehen. Der

¹¹ Optimal wäre es die optischen Elemente in ein Vakuum zu verbauen.

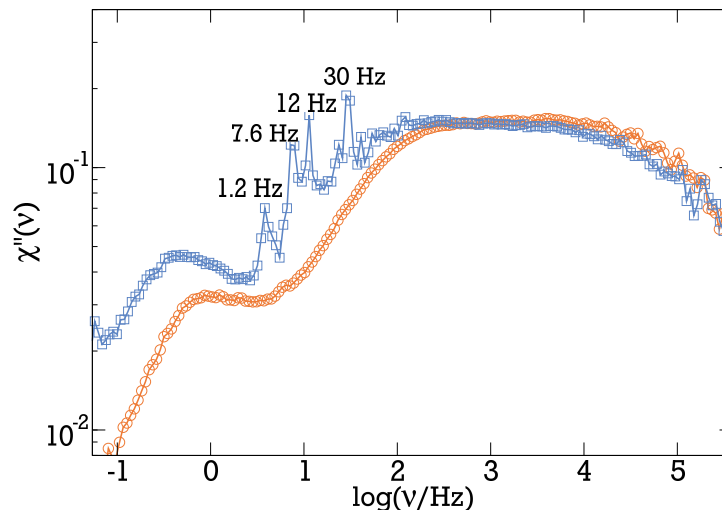


Abbildung 3.15.: Zeigt zwei fouriertransformierte Feldkorrelationsfunktionen gemessen in 3-Methyl-2-Butanol bei ca. 152 K. Die blaue Kurve ist eine Messung mit Staub im Laserstrahl. Die orange Messung ist mit einem staubarmen Strahlprofil gemessen und zeigt den artefaktarmen Verlauf. (Zwischen den gemessenen Kurven ist ein kleiner Temperaturversatz)

Hauptunterschied zwischen diesen Messungen ist der Staub im Strahlprofil. Der Staub bewegt sich offensichtlich mit ganz bestimmten Frequenzen. Diese Frequenzen, im Bild von 30 Hz bis 1 Hz sind typisch für akustische Raummoden, wie man sie in Räumen mit den Abmaßen unseres Labors findet. Der Staub vermittelt also über den Laser die Luftschwingungen in die Korrelationsfunktion.

3.5.7 Vibrations- und Geräuschreduktion

Wie bereits diskutiert gibt es teilweise große Gangunterschiede zwischen Streulicht und Reflexen im Detektor. Schon kleine Relativbewegungen können die Streubilder ändern und zu Korrelationsabfällen führen. Folglich ist es wichtig, Vibrationen im Allgemeinen zu minimieren.

Die Verwendung einer Turbo-Molekular-Pumpe ist gut um Hochvakuum zu erzeugen, produziert aber viel Lärm und Vibrationen, die durch den Wellschlauch nicht vollständig vom System abgekoppelt werden. Deshalb entfernt man diese Pumpe nach dem Erreichen eines Vakuums von 10^{-5} mbar und übergibt das Pumpen an eine vibrationsfreie und lautlose Ionengetterpumpe.¹²

Weitere Schwingungen umgehen die Isolation des optischen Tisches indem sie über die Kühlmittelkanne und den Heber einkoppeln. Die Kanne wird deshalb auf Gummimatten von insgesamt 5 cm Dicke gestellt. Dies reduziert auch Schwingungen des Hebers. Die Kanne selbst wird auch in Gummi eingepackt, um mögliche Resonanzen zu dämpfen und zu verhindern, dass die Kanne als riesige Klangschale fungiert. Alle Geräusch- und Vibrationsquellen wurden weitgehend gedämpft oder entfernt. So

¹² Die Ionengetterpumpe ist eine Leihgabe der AG Walther für die wir sehr dankbar sind.

wurden laute PC Lüfter ausgetauscht, die bei sehr hohen Frequenzen liefen. Die Förderpumpe für den Stickstoff wurde in den Nachbarraum verbracht, um den Einfluss des niederfrequenten Körperschalls des Motors aus dem Labor zu entfernen. Im Laser-Netzteil sind extrem laute hochfrequente Lüfter verbaut. Deshalb wurde es weiter weg aufgestellt und durch eine Haube schallgedämpft.

Als bauliche Maßnahmen wurden die riesigen Lüftungsrohre im Keller unter dem Laborfußboden von der Decke entkoppelt, die den Boden unnötiger Vibration aussetzen. Weiter wurden in den Nachbarräumen extrem laute Pumpen auf Gummimatten gestellt oder von Resonanzflächen entfernt.¹³ Lärm ist gesundheitsschädlich und kann die Auflösung vieler Messungen unnötig verschlechtern. Im eigentlichen Labor wurde die gesamte Gewölbedecke mit 7 cm starken schallabsorbierenden Decken-Panelen versehen.

Trotz der Umstellung auf Gaskühlung führt die Kühlung in den Messungen noch zu merklichen Effekten, wenn die Kapillare im Kaltfingerprobenspieß nicht richtig befestigt sind. Deshalb wurden kleine zusätzliche Drähte verbaut, die die Kapillare zusätzlich stabilisieren und am Vibrieren hindern. Weiter ist es wichtig, dass der nicht sehr steife Probenspieß auf Höhe des Wärmetauschers fest mit vier dünnen spitzen Schrauben gegen den Hitzeschild verspannt ist. Es ist wichtig, dass die Leckwärmeströme bei der Kalibrierung richtig berücksichtigt sein müssen, um genaue Temperaturen bestimmen zu können. Die Temperaturkalibrierung wurde in dem Zustand durchgeführt, der in diesem Kapitel beschrieben ist.

Wasserkühlungen, die nicht entlüftet sind, können enorme Vibrationen hervorrufen. Daher sollte eine Wasserkühlung immer am höchsten Punkt des Systems eine Entlüftung haben. Weil die Wasserkühlung selbst starke Vibrationen verursacht, wurde sie im Nachbarraum und möglichst hoch mit ihrem Reservoir installiert, damit eine gute Entlüftung im Gerät möglich ist.

All diese Maßnahmen erlauben es in der Summe, Relaxationen aufzuklären, die bisher in der DDLS nicht zugänglich waren.

¹³ Da bedauerlicherweise teilweise kein Empfinden für Krach existiert, wurden zwei solche unnötigen Lärm verstärkenden Phänomene gefunden.

4 "Compressed Exponential Decay" (CED)

Eine Kamera ermöglicht es, Multispeckle-PCS durchzuführen, die sich bereits als gutes Werkzeug zur Untersuchung von glasiger und "jammed" Dynamik in weicher Materie erwiesen hat [74]. Der Vorteil, in kurzer Zeit eine große Menge statistisch unabhängiger Informationen zu erhalten, ermöglicht es, Ensemblemittelungen durchzuführen und nichtergodische Systeme zu messen. Dies betrifft unter anderem Systeme, die durch begrenzte Messzeit nichtergodisch erscheinen [75, 76] oder sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden, wie alternde (aging) Gläser oder Gele [74]. In derartigen Systemen wurden in jüngster Zeit von Experimenten sowohl mit Laser- als auch mit Röntgenstrahlung berichtet in denen "Compressed Exponential Decays" (CEDs) beobachtet wurden.

Im folgenden Kapitel soll kurz dargestellt werden, was unter CED zu verstehen ist, in welchen Experimenten CEDs beobachtet werden und es soll auf eine mögliche Ursache eingegangen werden, die in Abschnitt 4.2 ausgearbeitet wird. Die dort aufgestellte Hypothese wird an einem einfachen Modellsystem experimentell verifiziert. Die Erkenntnisse werden anschließend in Zusammenhang mit CEDs in Korrelationsfunktionen von Latex-Kugeln in 1,2-Propandiol diskutiert und mit einem ähnlichen Fall aus der Literatur verglichen.

4.1 Einführung

Mit "Compressed Exponential Decays" wird das Verhalten in weicher Materie bezeichnet, bei dem die Korrelationsfunktion $c(t) \propto \exp(-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}})$ einen Exponenten $\beta_{\text{KWW}} > 1$ aufweist. Abfälle dieser Art werden nicht nur in Korrelationsexperimenten mit Laserlicht, sondern auch mit teilkohärenter Röntgenstrahlung beobachtet. Der Ursprung von CEDs ist bisher unzureichend verstanden. Weiter ist das Vorkommen von CEDs sehr ungewöhnlich, da grundsätzlich Prozesse, die aus positiven Überlagerungen von Exponentialfunktionen bestehen, keine überexponentiellen Abfälle wie CEDs erzeugen können [43]. Weiter ist der schmalste Relaxationsabfall exponentiell.

CEDs werden überwiegend in Systemen im thermischen Nichtgleichgewicht [60, 68, 77–80] beobachtet. Beispiele hierfür sind Multispeckle-PCS (MPCS) in kolloidalen Gelen, konzentrierten Emulsionen und Tensid-Phasen [74]. Anstelle eines Plateaus in der Intensitätsautokorrelationsfunktion, das durch eingeschränkte Dynamik verursacht wird, wurde für alle diese Systeme ein abschließender komprimierter exponentieller Korrelationsabfall mit ballistischer Streuvektor-Abhängigkeit $\tau \approx q^{-1}$ und einem CED Parameter von $\beta_{\text{KWW}} = 1.5$ gefunden. Ähnliches wurde auch in Kleinwinkel-Streuexperimenten mit teilweise kohärenter Röntgen-Strahlung (XPCS) gefunden, wobei ebenfalls eine Multispeckle Technik verwendet wird. Als Übersichtsartikel zu diesem Thema sind die Artikel [68, 81] zu empfehlen. Die untersuchten Materialien reichen von Aerogelen und dichten kolloidalen Systemen bis hin zu verschiedenen Nanokomposit Materialien [82, 83] und sogar magnetischen Strukturen [82, 83]. Aber auch einfache

Systeme einschließlich Mischungen wie unterkühlte Moleküle [84], atomare Flüssigkeiten [85] und verdünnte kolloidale Partikel in unterkühlten Flüssigkeiten [59, 86, 87] wurden betrachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden CEDs mit Hilfe von Kamera-PCS Untersuchungen an verdünnten Latex-Kugeln in 1,2-Propandiol beobachtet, die in Abschnitt 4.5 genau behandelt werden. Beim Abkühlen war schon oberhalb der Glasübergangstemperatur komprimiertes Verhalten zu beobachten. Da sich das System bei diesen Temperaturen noch im thermischen Gleichgewicht befinden sollte, ist eine Erklärung über Nichtgleichgewichtszustände unwahrscheinlich und ein Messartefakt sollte in Betracht gezogen werden. Dennoch wurden in ganz ähnlichen Systemen ebenfalls CEDs beobachtet [86].

In weicher Materie wird der molekulare Ursprung von CEDs weiterhin diskutiert [68]. In vielen Fällen werden interne Spannungen als Ursache der Relaxation eines glasartigen Systems oder der "jamming" Charakter der Dynamik gesehen [83, 88]. Neben diesen Erklärungsansätzen können CEDs und nicht-diffusive Wellenvektorabhängigkeit der Korrelationszeiten jedoch auch durch ein mikroskopisches Fließen der Probe verursacht werden. Für Einzeldetektor-Lichtstreutechniken wurden von Chowdhury et al. [89] theoretische Ausdrücke für die homodyn (Gleichung (4.5)) und heterodyn Korrelationsfunktionen abgeleitet für den Fall stark gerichteter Translationsbewegungen. Die Quelle eines CED-artigen Abfalls der Korrelationsfunktion können daher Partikel sein, welche während der Messzeit das Gaußprofil des Laserstrahl in einer gerichteten Bewegung durchqueren. Leung et al. [90] benutzten dieses Resultat um die Partikelgröße und Geschwindigkeit in einer fließenden Probe mit Hilfe einer Fasermessung zu bestimmen.

In vielen Fällen ist es keine einfache Aufgabe, zwischen den Auswirkungen interner Spannungen und makroskopischem Fließen zu unterscheiden. Im Speziellen kann Fließen z.B. durch Konvektion durch Heizen mit dem Laserstrahl im Streuvolumen oder durch Temperaturgradienten in einem Kaltfingerkryostaten im Vakuum entstehen [91].

Ein Weg, mikroskopisches Fließen zu identifizieren, besteht darin, die Gegenwart eines Geschwindigkeitsgradienten auszunutzen, welcher mit verschiedenen kontinuierlich verteilten Strömungsgeschwindigkeiten im Streuvolumen verbunden ist. Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten führen zu einem "self-beating" der Intensitäts-Korrelationsfunktion, wenn die Richtung des Streuvektors \vec{q} eine Komponente parallel zum Geschwindigkeitsvektor der Fließbewegung \vec{v} besitzt. Stehen die Vektoren orthogonal ($\vec{q} \perp \vec{v}$), bleibt die Korrelationsfunktion unbeeinflusst [92]. Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde gezeigt, dass gerade Multi-Speckle Techniken geeignet sind um makroskopisches Fließen und mikroskopische Bewegung in XPCS Experimenten zu unterscheiden, da in Kleinwinkelgeometrie unter gewissen Voraussetzungen $\vec{q} \perp \vec{v}$ und $\vec{q} \parallel \vec{v}$ gleichzeitig gemessen werden können [93–95].

Cipelletti et al. [96] wandten Multi-Speckle Mikroskopietechnik mit Laserlicht auf kolloidale Systeme an und waren damit in der Lage, makroskopische und mikroskopische Bewegung zu unterscheiden. Durch das Einführen einer Kreuz-Korrelationstechnik konnte das makroskopische Verschiebungsfeld in der Probe bestimmt werden.

Das folgenden Kapitel soll das Erscheinen von CEDs in Laserlicht Korrelationsfunktionen im Fall von Konvektion in der Probe darstellen. Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten im Streuvolumen sollen dabei vernachlässigbar klein sein. Insbesondere wird

auf die Sensitivität der verschiedenen Streugeometrien von Faseroptik und Kamera eingegangen und es soll gezeigt werden, dass unter gewissen Umständen geringfügige Konvektion bereits zu CEDs führen kann und dass solche Effekte zu berücksichtigen sind, bevor nach tiefer liegenden Ursachen in der Physik einzelner Systeme gesucht wird.

Im ersten Abschnitt werden Überlegungen dargestellt, wie eine gerichtete Fließbewegung CEDs in der PCS erzeugen kann. Es wird von einer gleichförmigen Bewegung der Teilchen im Streuvolumen ausgegangen, was sich in zwei Grenzfällen betrachten lässt: Dieser Ansatz wird zunächst in Kamera und Faserexperimenten überprüft. Anschließend wird gezeigt, was in einer realen Situation mit der Korrelationsfunktion passiert, wenn die Probe einem Temperaturgradienten durch eine sprunghafte Änderung der Temperatur ausgesetzt wird und wie ein entstehender CED sogar korrigiert werden kann. Als Beispiel wird der Glasbildner 1,2-Propandiol untersucht, in dem Latex-Kugeln verdünnt gelöst sind. Das System ist ähnlich zu einem mit XPCS untersuchten System, in dem anstelle von Latex-Kugeln Gold-Nanopartikel verwendet wurden [86, 87]. Im unterkühlten Bereich wurden hier CEDs beobachtet und im Rahmen von kooperativer Dynamik und Spannungsrelaxation diskutiert. Abschließend werden die Korrelationszeiten und \vec{q} -Abhängigkeiten vergleichend diskutiert.

4.2 Gerichtete Fließbewegung und "Compressed Exponential Decays"

Für die spätere Diskussion einiger überraschender experimenteller Resultate ist es zunächst wichtig zu klären, wie sich gerichtete Fließbewegung der Teilchen im Streuvolumen in der PCS auf die Korrelationsfunktion auswirkt. Dieses grundlegende Verständnis der Messung wird im Speziellen für die Messung langsamer Prozesse hilfreich sein. Einflüsse durch extrem langsames Fließen oder andere gerichtete Bewegungen wie Spannungsrelaxationen müssen in den Messungen identifiziert werden um die Ergebnisse verstehen zu können. CEDs sind grundsätzlich überexponentielle Abfälle der Form

$$f(t) = \exp(-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}}), \quad (4.1)$$

wobei alle Abfälle mit $\beta_{\text{KWW}} > 1$ als überexponentiell gelten. Dies bedarf einer Erklärung, da Relaxationsprozesse grundsätzlich einen Exponenten $\beta_{\text{KWW}} \leq 1$ haben müssen.

Klassischerweise misst man, Fließbewegungen zum Beispiel mit heterodyner Streuung wie beispielsweise in [26] nachzulesen. Bei heterodyner Streuung gibt es neben dem direkten Streulicht aus dem Streuvolumen E_s ein zusätzliches lokales oszillierendes Feld E_{LO} . Vollständig heterodyn ist das Experiment, wenn das lokale elektrische Oszillatorfeld E_{LO} sehr viel stärker ist als das durch Streuung erzeugte elektrische Feld E_s , also wenn $E_{\text{LO}} \gg E_s$ gilt. In diesem Fall wird in einem PCS Experiment direkt die elektrische Feldkorrelation gemessen. Für Partikel, die neben gerichtetem Fließen thermisch angeregte diffusive Bewegung ausführen, misst man dann

$$\langle E_s^*(0)E_s(t) \rangle \propto \langle N \rangle [\exp(-q^2 Dt)] \cos(\vec{q} \cdot \vec{v} t). \quad (4.2)$$

Sind Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} und Streuvektor \vec{q} orthogonal zueinander, so ist der Korrelationsabfall rein diffusiv. Wenn Strömung und Streuvektor aber parallel sind, tritt eine Oszillation auf. Durch Fourier-Transformation kann von der Zeit- in die Frequenzdomäne gewechselt werden. Im Fall, dass Strömung und Streuvektor parallel sind, gibt es im Spektrum eine Dopplerverschiebung von $\omega = \pm \vec{q} \cdot \vec{v}$. Dieser Abfall kann unter Umständen wie ein überexponentieller Abfall wirken und einen CED erzeugen. Im Gegensatz dazu würde man im Fall von homodyner Streuung im Allgemeinen erwarten, dass Strömungen keine Rolle spielen, denn wenn als allgemeine Feldkorrelationsfunktion

$$F_s(\vec{q}, t) = \exp(i\vec{q} \cdot \vec{v} t) \exp(-q^2 Dt) \quad (4.3)$$

in die Siegert-Relation Gleichung (2.19) eingesetzt wird, würde der Anteil $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{v} t)$ durch Multiplikation mit dem komplex konjugierten F_s^* verschwinden. Hierbei wird $\vec{q} \cdot \vec{v}$ auch "self-beating frequency" genannt. Dieses Ergebnis bedeutet jedoch nicht, dass Strömungen bei homodyner Streuung generell keinen Einfluss haben können. Es gibt mehrere Möglichkeiten, die hier kurz dargestellt werden sollen.

Chowdhury et al. [89] betrachteten die Form des Laserstrahls in Bezug auf Strömungen. Sie modellierten einen Laserstrahl mit Intensitätsverteilung $P(r) = E_0 \exp(-r^2/w^2)$ mit Strahltaile w , also mit einem als Gauß-Strahl bezeichneten Profil, bei dem es sich

gleichzeitig um das in Experimenten meist genutzte Strahlprofil handelt. Dies modifiziert das bisherige gestreute elektrische Feld E_s zu

$$E_s(t) = \sum_{j=1}^{N_T} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) P(r_j). \quad (4.4)$$

Dieses Feld kann wieder in Gleichung (2.15) eingesetzt werden, mit der die Siegert-Relation hergeleitet wurde. Diesmal kann die Gaußsche Näherung aber nicht so einfach durchgeführt werden, denn die elektrischen Felder können nicht wie zuvor als komplett statistisch unabhängig angesehen werden. Chowdhury et al. [89] erhielten für den Fall, dass \vec{v} orthogonal zum Strahl steht, die Lösung:

$$\langle I(0)I(t) \rangle = \langle N \rangle^2 \left[1 + \exp(-2q^2 D t) \exp\left(-\frac{v^2 t^2}{w^2}\right) \right] + 2^{-3/2} \langle N \rangle \exp\left(-\frac{v^2 t^2}{w^2}\right). \quad (4.5)$$

Das Ergebnis besteht aus einer modifizierten Siegert-Relation und einem weiteren additiven Term. Die Formel führt zu einem Abfall auf der Zeitskala von w/v mit der Fließgeschwindigkeit v . Dies entspricht einem Abfall durch einen Molekültransit durch den gesamten Strahl. Taylor et al. [97] verfeinerten das Modell später noch weiter um eine noch genauere Abhängigkeit von der Form des Strahlfokus zu erhalten.

Eine weitere Möglichkeit, in einem homodynem Signal Fließbewegung zu detektieren, besteht darin, dass die Strömung nicht durch eine einzige Strömungsgeschwindigkeit zu beschreiben ist. Das ist beispielsweise bei einem Rohr der Fall, bei dem am Rand eine andere Strömungsgeschwindigkeit herrscht als in der Mitte des Rohrs. Ausgangspunkt ist wie zuvor eine allgemeine Feldkorrelationsfunktion:

$$F_s(\vec{q}, t) = \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{V}_j t) \exp(-q^2 D t). \quad (4.6)$$

Dieser Fall ist analog zum ersten Ansatz in Gleichung (4.3). Diesmal wird allerdings über unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten summiert. Wenn Gleichung (4.6) in die Siegert-Relation Gleichung (2.19) eingesetzt wird, verschwinden die Einflüsse der Strömung nicht. Die folgende Lösung wurde von Fluerasu et al. [95] in einem XPCS Experiment mit einer Durchflusszelle erfolgreich überprüft:

$$g_2(\vec{q}, t) = 1 + \beta \exp(-2D_0 q^2 t) \cdot \frac{\pi^2}{16(\vec{q} \cdot \vec{v})t} \left| \int_0^{\sqrt{\frac{4i(\vec{q} \cdot \vec{v})t}{\pi}}} e^{x^2} dx \right| \cdot \exp[-(\nu_{tr} t)^2] \quad (4.7)$$

Gilt $\vec{q} \parallel \vec{v}$ entsteht eine Oszillation, die schneller abfällt als der durch die Diffusion verursachte Abfall. Dies ist ähnlich wie im heterodynem Experiment, vergleiche Gleichung (4.2). Bei einer Anpassung mit Gleichung (4.1) entsteht ein $\beta_{kww} > 1$. Gilt $\vec{q} \perp \vec{v}$, gibt es keinen Einfluss durch Strömung auf den Korrelationsabfall. Der Einfluss des Strömungsprofils steigt mit Zunahme der Geschwindigkeit, bis die Korrelationsfunktion schließlich nur noch durch die Transitgeschwindigkeit ν_{tr} der Moleküle zur Durchquerung des Streuvolumens bestimmt ist. Hierbei ist ν_{tr} die mittlere Zeit, die die Moleküle zur Durchquerung des Streuvolumens brauchen.

Eine ganz andere Möglichkeit für das Messen von besonders langsamen gerichteten Bewegungen wird nun besprochen. Alles bisher Betrachtete stand unter der Bedingung der Detektion im Fernfeld, was nicht mehr bei der Beobachtung eines ausgedehnten Strahls mit der Kamera gilt. Dies folgt daraus, dass keine Abbildungsoptik verwendet wird und man sich dadurch mit der Detektion weder ganz im Fernfeld, noch ganz im Nahfeld befindet. Das Streuvolumen kann nicht als Punktquelle angesehen werden. Der Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor müsste größer sein als die Ausdehnung der Quelle a^2/λ , was dem Fraunhofer-Parameter entspricht. Wie in Gleichung (4.7) zu sehen, wird im Fernfeld der Korrelationsabfall abschließend dadurch begrenzt, dass das komplette Streuvolumen ausgetauscht wird. Dies ist in einem Kamera-Experiment, in dem Streulicht von einem ausgeweiteten Laserstrahl detektiert wird, nicht der Fall. Die Mehrzahl der Moleküle kann sich weit im ausgeleuchteten Streuvolumen bewegen, bevor sie das Volumen verlassen. Da das Streufeld aber Nahfeldkomponenten enthält, können einzelne Speckle bei ihrer Bewegung beobachtet werden. Die Situation ist in Abbildung 4.1 illustriert. Die linke Seite zeigt eine Blende, hinter der ein Laser, ein kohärentes Lichtfeld, in grün dargestellt ist. Mit hellgrün wird angedeutet, dass sich das gesamte Streuvolumen nach oben bewegt. Das Lichtfeld bleibt unverändert, aber das Streuvolumen verschiebt sich ein kleines Stück von a) nach b), bis es sich bei c) zu einem großen Teil außerhalb des sichtbaren Bereichs befindet. In der mittleren Zeile von Abbildung 4.1 ist beispielhaft ein Specklemuster gezeigt. Das Specklemuster verschiebt sich so wie das zugehörige Streuvolumen von a) nach b) langsam nach oben. Es tauchen neue Speckle im unteren Bereich des Bildes auf, während andere am oberen Rand verschwinden. Da es aber weitgehend die gleichen Speckle sind, bleibt das Bild nahezu gleich. Von b) nach c) ändert sich das Specklemuster im Gegensatz zum ursprünglichen Muster insgesamt stark, da es fast komplett aus einem Streuvolumen mit anderen Molekülen stammt. Rechts in Abbildung 4.1 ist schematisch ein Querschnitt durch das Specklemuster für die drei Situationen gezeigt.

Im Folgenden werden die beiden Grenzfälle des Molekülaustauschs (Transit der Streuzentren durch das Streuvolumen) und des Speckleflows (Bewegung des Specklemusters als Ganzes aufgrund von Nahfeldkomponenten) qualitativ beschrieben. Es wird dazu angenommen, dass ein einzelnes Speckle über einen Detektor wandert. Für Detektor und Speckle wird eine Gaußform verwendet und die zeitabhängige Intensität ergibt sich als Faltung der beiden Profile zu

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\sigma_d\sigma_s} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-vt}{\sigma_s}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma_d}\right)^2\right) dx. \quad (4.8)$$

Das Integral kann analytisch gelöst werden und ergibt sich zu

$$I(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{vt}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4.9)$$

mit $\sigma = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_d^2}$, wobei σ_s die Specklegröße und σ_d die Detektorgröße beschreibt. Eine erneute Faltung zweier Gaußfunktionen führt zur Intensitätskorrelationsfunktion, die

$$\frac{\int_0^{\infty} I(t')I(t'+t)dt}{\int_0^{\infty} I(t')^2dt} = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t}{\sigma/v}\right)^2\right) \quad (4.10)$$

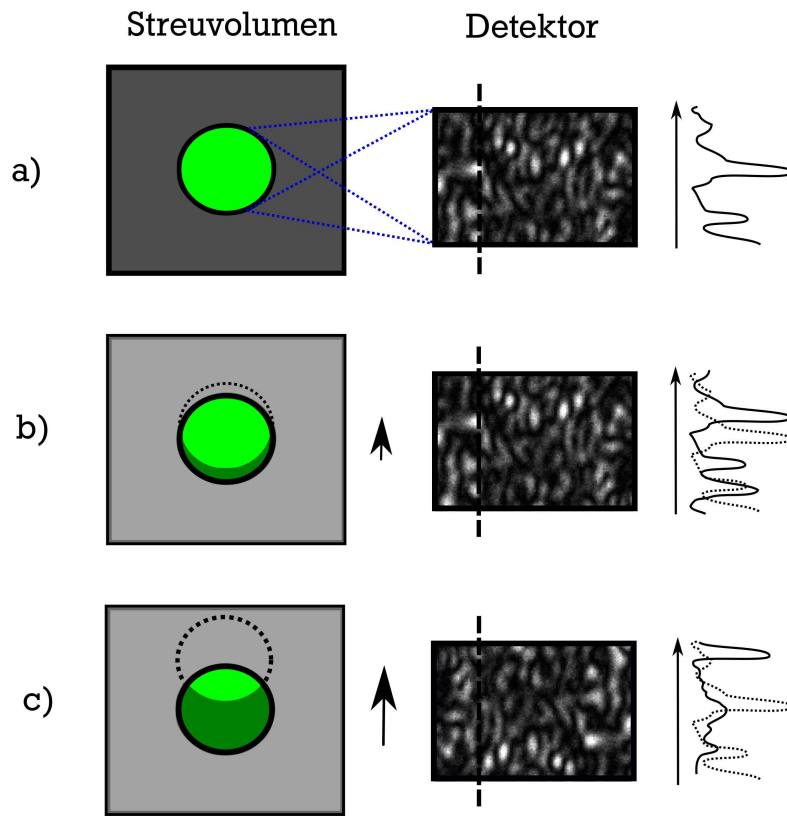


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Effekts von Streuzentren, die sich durch ein Streuvolumen in eine Richtung auf ein Specklemuster bewegen. a) Startpunkt: Verbindung zwischen Streuvolumen und Specklemuster. Seitlich ist schematisch für das Specklemuster ein Querschnitt (gestrichelte Linie) dargestellt. b) Wenn Nahfeld-Beiträge eine Rolle spielen, führt ein kleiner Versatz der Streuzentren in eine Richtung zu einem Versatz des Specklemusters in die selbe Richtung, der im nicht-Nahfeld Fall zu keiner Veränderung geführt hätte. Dieser Speckleversatz führt zur Abfallzeit τ_{flow} . c) In diesem Fall ist der Austausch von Molekülen im Streuvolumen dominant. Selbst wenn man ein verschobenes Specklemuster korrelieren würde, gäbe es einen Abfall durch den Austausch von Streuzentren im Streuvolumen mit der Zeitkonstanten τ_{exch} . Zum Vergleich ist ein Querschnitt des Ursprungsprofils gepunktet auf der linken Seite dargestellt.

ergibt. Das Ergebnis ist also ein Verhalten wie von CEDs mit einem β_{KWW} -Parameter von zwei. Natürlich ist diese Rechnung in vielerlei Hinsicht zu stark vereinfacht: Im Speziellen enthält sie keine Berücksichtigung von Mittelungen über Fluktuationen und berücksichtigt nur einen Speckle. Dennoch legt diese einfache Rechnung bereits die Beziehung zwischen Fließgeschwindigkeit v und charakteristischer Zerfallszeit offen und weist komprimiertes Verhalten der Korrelationsfunktion auf. Verwendet man für Gleichung (4.8) beispielsweise eine Lorentz-artige Beschreibung des Speckles oder eine eckige Detektorsensitivität, ändert sich das Ergebnis natürlich. Eine numerische Auswertung für die genannten Abweichungen von Gleichung (4.8) und (4.10) liefert Ergebnisse für β_{KWW} zwischen $1 \leq \beta_{\text{KWW}} \leq 2$. Dieses Resultat würde demnach eine mögliche Erklärung für die beobachteten CEDs liefern.

Gemäß obiger Überlegungen kommt also ein Korrelationsabfall in einem Grenzfall aufgrund von Fließen des gesamten Specklemusters mit Zerfallszeit τ_{flow} und im anderen Fall aufgrund von Molekülaustausch an den Rändern des Streuvolumens mit Zeitkonstante τ_{exch} zustande. Wenn alle Moleküle mit Geschwindigkeit v durch das Streuvolumen fließen, ist die resultierende Austauschzeit, die zum Korrelationsabfall führt, die selbe wie bei Gleichung (4.5). Für Streuzentren, die durch ein Gaußprofil fließen, gilt also nach [89, 97]:

$$\tau_{\text{exch}} = a/v \quad (4.11)$$

mit der Strahltaille a des Gaußstrahls oder dem Radius des Streuvolumens. Auch wenn die Geometrie im durchgeführten Experiment nicht gaußförmig ist, wird Gleichung (4.11) als grobe Abschätzung für τ_{exch} verwendet, was nun mit τ_{flow} aus Gleichung (4.10) verglichen werden kann:

$$\tau_{\text{flow}} = \sqrt{2}\sigma/v. \quad (4.12)$$

Die Frage ist nun, welcher der beiden Mechanismen zuerst den Abfall der Korrelationsfunktion verursacht. Dazu kann der Quotient der beiden Zeitkonstanten betrachtet werden:

$$\frac{\tau_{\text{flow}}}{\tau_{\text{exch}}} \approx \frac{\sqrt{2}\lambda r}{a^2 \pi}. \quad (4.13)$$

Dabei wird einfachheitshalber angenommen, dass σ durch die Gleichung für die Specklegröße (3.1) abgeschätzt werden kann. Dieser Ausdruck gibt an, welcher Effekt wirksam wird und zeigt, dass das Fernfeldlimit in Bezug auf die ausgewählte Größe des Streuvolumens ausschlaggebend ist. Wichtig ist also, wie groß der Abstand r zwischen Streuzentren und Detektor ist. Es gilt daher abzuschätzen, wie groß r im Vergleich zu a^2/λ ist. Letzteres entspricht dem Fraunhofer-Parameter für Aperturen mit Radius a . Ist der Abstand r groß, findet die Detektion im Fernfeld statt und in diesem Fall ist τ_{exch} die schnellere Abfallzeit und gleichmäßig makroskopischer Fluß die Ursache der komplexen Veränderungen des Specklemusters. Ist andererseits r klein, sind Nahfeldbeiträge relevanter und "Speckleflow" kann beobachtet werden, was zu einem Korrelationsabfall mit Zeitkonstante τ_{flow} führt.

4.3 Verschiebe-Experiment

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein einfaches Modell zur Erklärung entwickelt, welchen Einfluss Fließen unter Fernfeld- und Nahfeldbedingungen auf die Korrelationsfunktion hat, wenn es eine gleichmäßige Bewegung der Streuzentren gibt. Für eine experimentelle Überprüfung werden als Modellsystem Latex-Kugeln mit einem Durchmesser von 200 nm in der glasbildenden Flüssigkeit 1,2-Propandiol verdünnt.

Die erste Beobachtung ist, dass bei kleinen Schritten das Specklemuster unverändert bleibt, sich aber als Ganzes verschiebt. Es findet eine einfache Bewegung des Streubilds in der gleichen Weise statt, wie das Streuvolumen verschoben wird. Dies kann man in Abbildung 4.2 sehen, wo ein Querschnitt eines ursprünglichen (volle Symbole) und

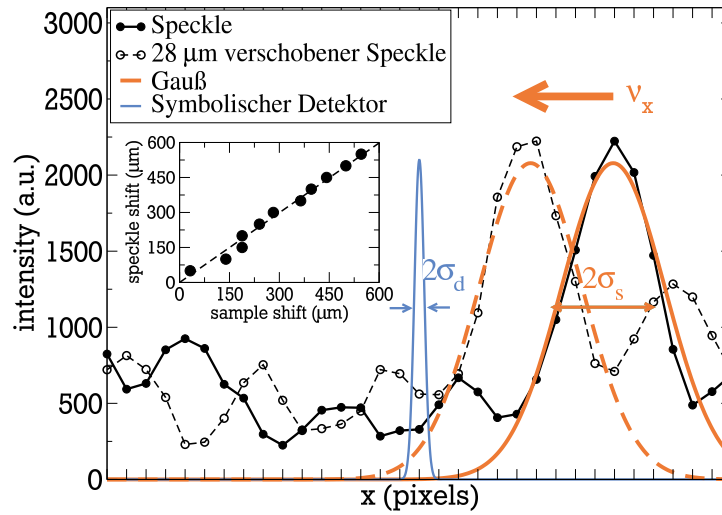


Abbildung 4.2.: Querschnitt eines Intensitätsstreubildes der Detektorebene entlang der x-Achse (volle Kreise) und der gleiche Querschnitt nach einer Verschiebung der gefrorenen Probe um $28\text{ }\mu\text{m}$ (offene Kreise). Die Verteilung der Speckleintensität wird gut durch eine Gaußkurve beschrieben. Die schmale blaue Gaußkurve repräsentiert ein mögliches Sensorsensitivitätsprofil, während der orange Pfeil v_x die Geschwindigkeit eines möglichen Konvektionsstroms zeigt. Die innere Abbildung stellt die beobachtete Speckelverschiebung der Probenverschiebung gegenüber. Die Verschiebungen stimmen innerhalb der experimentellen Genauigkeit auf einer Strecke von $600\text{ }\mu\text{m}$ überein.

eines verschobenen Specklemusters (offene Symbole) zu sehen ist. Im Inset ist die Verschiebung des Specklemusters gegen die Verschiebung des Streuvolumens aufgetragen. Dies ist im Rahmen der Genauigkeit identisch über eine Distanz von ca. $600\text{ }\mu\text{m}$.

Bei große Bewegungen des Streuvolumens führen diese durch den Austausch von Molekülen zu Änderungen des eigentlichen Specklemusters. Den obigen Überlegungen zufolge würde die Korrelationsfunktion mit der Zeitkonstanten τ_{exch} abfallen. Berechnet man nun pixelweise die Korrelationsfunktion wie in Gleichung (3.3) ohne Zeitmitteilung, ergibt sich die Korrelationsfunktion wie in Abbildung 4.3 in der linken blauen Kurve zu sehen. Die Zeitachse ist ersetzt durch die Verschiebung entlang der x-Achse mit $x = v_x t$.

Unter der Annahme konstanter Verschiebegeschwindigkeit sind beide Abfälle äquivalent. Die Korrelationsfunktion zeigt ein CED-Verhalten mit $\beta_{\text{KWW}} = 2$ und $\sqrt{2}\sigma = v\tau_{\text{flow}} = 23\text{ }\mu\text{m}$. Mit Hilfe von Gleichung (3.1) kann die Specklegröße σ_s zu $2\sigma_s = 34\text{ }\mu\text{m}$ berechnet werden. Mit der Pixelgröße der Kamera von $6.5\text{ }\mu\text{m}$ folgen die theoretischen Werte

$$v\tau_{\text{flow}} = \sqrt{2}\sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_d^2} \approx 24.5\text{ }\mu\text{m} \quad (4.14)$$

und

$$v\tau_{\text{exch}} = a \approx 1.5\text{ mm}. \quad (4.15)$$

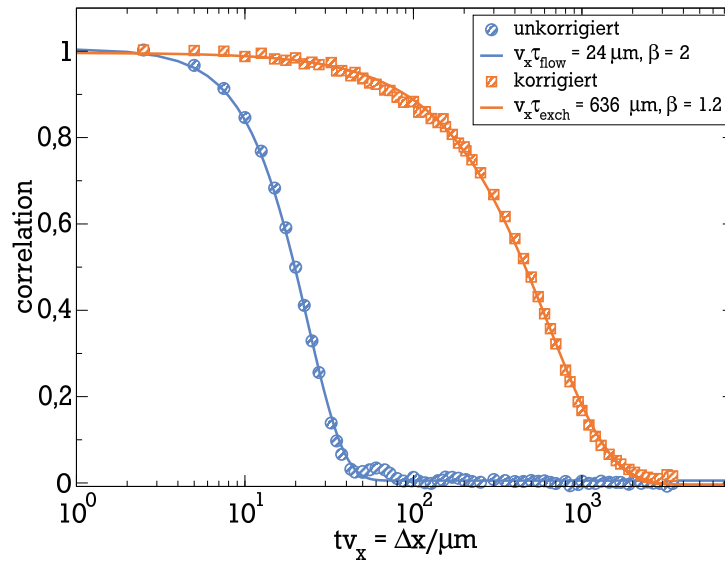


Abbildung 4.3.: Korrelationsabfall verursacht durch die stückweise Verschiebung einer gefrorenen Probe im Laserstrahl bei $T = 150\text{ K}$. Die blaue Kurve zeigt den Korrelationsabfall des unkorrigierten Datensatzes, beschrieben durch eine CED mit $\beta_{\text{KWW}} = 2$ und $\nu\tau_{\text{flow}} = 24\text{ }\mu\text{m}$ nach Gleichung (4.10). Die orange Kurve zeigt den Korrelationsabfall der durch die beschriebene Korrekturprozedur bestimmt wurde und entspricht der Zeitdauer in der Streuzentren im Probenvolumen ausgetauscht werden.

Das bedeutet zum einen, dass der Specklefluss τ_{flow} die Messung dominiert und zum anderen, dass die Beobachtung von $\nu\tau_{\text{flow}} = 24.5\text{ }\mu\text{m}$ und $\beta_{\text{KWW}} = 2$ mit der Abschätzung von $\nu\tau_{\text{flow}} = 24\text{ }\mu\text{m}$ – trotz der sehr groben Näherung – sehr gut übereinstimmt.

Im Folgenden wird nun versucht, den Speckleflow in der Korrelationsfunktion zu korrigieren. Dazu wird angenommen, dass nur Fluss in der xy-Ebene stattfindet und vernachlässigt, dass Moleküle im Streuvolumen ausgetauscht werden, wie in Abbildung 4.1 b) erklärt. Die Specklebewegung ist dann gleich der Fließbewegung, wie in der inneren Abbildung von 4.2 gezeigt. Die orange Korrelationsfunktion in Abbildung 4.3 zeigt den Korrelationsabfall, wenn die Verschiebung kompensiert wird. Dies geschieht, indem für die Autokorrelation einzelner Pixel die bekannte Verschiebung der Probe eingerechnet wird. Der korrigierte Abfall ist nun mehr als eine Größenordnung langsamer ($\nu\tau_{\text{exch}} = 636\text{ }\mu\text{m}$) und steht in Verbindung mit dem Austausch von Streuzentren im Streuvolumen. Verglichen mit dem in Gleichung (4.11) vorhergesagten Abfall des Fließens von Partikeln durch ein Gaußprofil ist er um einen Faktor 2 schneller (siehe Tabelle 4.1), befindet sich aber in der erwarteten Größenordnung. Ein Grund für das schnellere Abfallen können Ungenauigkeiten in den Verschiebungen der Bilder parallel zum Strahl sein, die über $636\text{ }\mu\text{m}$ sicher auftreten werden. Dennoch ist der Abfall sehr gut rekonstruiert und mit $\beta_{\text{KWW}} = 1,2$ nur schwach gestaucht. Dass die Korrektur eine kaum gestauchte Korrelationsfunktion erzeugt, lässt vermuten, dass ein Austausch der Moleküle nicht zwingend einen stark komprimierten Abfall zur Folge haben muss. Das Ergebnis von Gleichung (4.5) zeigt, dass bei einem Fließen durch ein gaußsches Strahlprofil ein Abfall der Korrelationsfunktion mit einer ähnlichen Zeitkonstante er-

zeugt wird, die allerdings mit $\beta_{\text{KWW}} = 2$ komprimiert ist. Im durchgeführten Experiment bewegten sich die Moleküle aber nicht durch, sondern entlang des Strahlprofils und so können die Auswirkungen des Gaußprofils nicht zu einem $\beta_{\text{KWW}} = 2$ (siehe Gleichung (4.5)) führen, wie es bei einer Molekülbewegung quer zum Gaußprofil der Fall wäre.

4.4 Erzwungener Temperaturgradient

Die Ermittlung der Verschiebung in der xy -Ebene ist in der beschriebenen, sehr kontrollierten Situation des Verschiebe-Experiments einfach. Die Situation wird schwieriger, wenn nun ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird, welcher einen Fluss zur Folge hat. Im Experiment soll dabei ein Temperaturgradient/-sprung erzeugt werden, welcher eine konvektive Strömung induziert. Oberhalb von T_g erwartet man einen Abfall mit τ_{flow} des mikroskopischen Strömens sowie die Dynamik der Latex-Kugeln. Ein starker Temperaturgradient wird erzeugt, indem die Temperatur schnell von 245 K auf 255 K erhöht wird. Hierbei ist in der Kamera eine starke konvektive Bewegung zu erkennen. Die Dynamik wird dabei über einen Zeitraum von 130 s beobachtet, indem am Anfang und am Ende 5 s mit der Kamera gemessen wird und dazwischen mit der Faseroptik. Mit Abnahme des Temperaturgradienten nimmt die Dynamik im Streubild ab und die Konvektion verlangsamt sich. Die resultierenden Korrelationsfunktionen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Kameramessungen sind leicht komprimiert, während die Messungen mit der Faser einen exponentiellen Abfall zeigen.

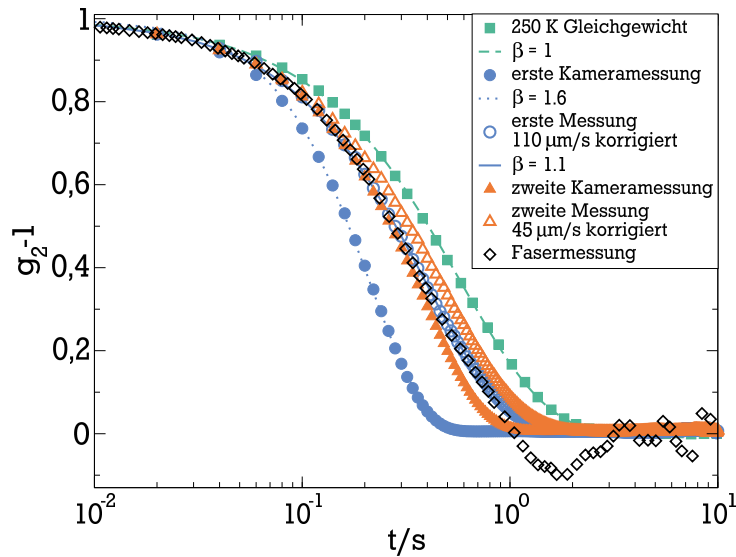


Abbildung 4.4.: Korrelationsfunktion, gemessen während einer abrupten Temperaturänderung von 245 K auf 255 K. Gefüllte Symbole zeigen unkorrigierte Kameradaten, während offene Dreiecke und Kreise konvektionskorrigiert (wie im Text beschrieben) sind. In blau ist die erste Kameramessung mit starker Konvektion, in schwarz die Fasermessung und in orange die zweite Kameramessung mit schwächerer Konvektion dargestellt. Zum Vergleich ist ein nicht korrigierter Gleichgewichtsdatensatz bei $T = 250$ K aufgetragen (in grün).

Berechnung der Erwartungen für die Faserdetektion mithilfe der geschätzten Specklegröße nach Gleichung (3.2) ergibt $\approx 400 \mu\text{m}$, und man erhält

$$\nu \tau_{\text{flow}} = \sqrt{2} \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_d^2} \approx 0.37 \text{ mm}, \quad (4.16)$$

$$\nu \tau_{\text{exch}} = a \approx 0.2 \text{ mm}. \quad (4.17)$$

Der Abfall der Korrelationsfunktion durch den Austausch von Molekülen ist also leicht schneller als der Specklefluß durch den Detektor. In der Faser wirkt sich das Fließen zeitlich eine Größenordnung später aus als in der Kamera. Die Zeitkonstante der Partikeldiffusion ist dabei gleich für beide Experimente, sodass Fließen in der Fasermessung in diesem Fall keinen Einfluss hat. In Tabelle 4.1 ist ein Überblick über die Zeitskala τ_{flow} und τ_{exch} , multipliziert mit der Fließgeschwindigkeit ν , bei verschiedenen experimentellen Bedingungen gegeben. Das Verhältnis zwischen τ_{flow} und τ_{exch} zeigt, inwieweit die Fernfeldbedingung in den jeweiligen Geometrien erfüllt ist. Zum Vergleich sind die Effekte auch für typische Werte eines XPCS Experiments mit $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$, $r = 2 \text{ m}$ und $a = 5 \text{ \mu m}$ ausgewertet. Im XPCS Fall gilt klar die Fernfeldbedingung und τ_{flow} ist nicht zu beobachten. Stattdessen ist dort τ_{exch} dominant, was in Übereinstimmung mit der Literatur steht [94]. Während der Einfluss von uniformem Fließen in der Röntgenstreuungs- und Laser-PCS vergleichbar stark ist, ist die Faser-PCS um mehr als eine Größenordnung weniger sensitiv auf Strömungen.

	PCS Faser	PCS Kamera	XPCS Kamera
$\nu \tau_{\text{flow}}$	0,37 mm	24 μm	47 μm
$\nu \tau_{\text{exch}}$	0,2 mm	1,5 mm	5 μm
$\tau_{\text{flow}}/\tau_{\text{exch}}$	1.8	0.02	9.4

Tabelle 4.1.: Einfluss von gleichförmiger Fließbewegung auf Korrelationsexperimente unter verschiedenen Bedingungen. Das Verhältnis zwischen $\tau_{\text{flow}}/\tau_{\text{exch}}$ zeigt, inwieweit die Detektion dem Fernfeld folgt (> 1) oder ob Nahfeld Beiträge (≤ 1) eine Rolle spielen. Nur im Nahfeld ist das Fließen von Specklen zu beobachten.

Es kann nun untersucht werden, ob ein Speckleflow in den Kameradaten auszumachen ist und ob es möglich ist, diesen in den Kameradaten zu korrigieren. Die Richtung und Stärke des Fließens ist aber nicht bekannt. Erstere kann durch Betrachten der Kamerabilder festgelegt werden. Um die Geschwindigkeit zu ermitteln, wurden die Bilder mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten in der vorher bestimmten Richtung zwischen $0 < \nu < 100 \text{ \mu m/s}$ korrigiert und anschließend korreliert. Die verschiedenen Korrelationsfunktionen wurden danach mit Hilfe von Gleichung (4.1) angepasst, τ und β_{KWW} sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Es zeigt sich wie erwartet, dass der Grad an Stauchung der Korrelationsfunktion davon abhängt, wie groß die vorherrschende Driftgeschwindigkeit ν_y ist. Wenn die richtige Driftgeschwindigkeit getroffen wird, kann die Stauchung fast komplett beseitigt werden. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.4 die Gleichgewichtskurve bei 250 K zu sehen, die nach mehreren Stunden Wartezeit aufgenommen wurde. Diese zeigt keinen merklichen Fließbeitrag. In Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass die korrigierten Korrelationsfunktionen sehr ähnlich zu der Gleichgewichtskorrelationsfunktion sind. Sie unterscheiden sich lediglich durch die leicht unterschiedliche Temperatur im Vergleich zur Gleichgewichtsmessung, da diese im Gradientenexperiment nicht genau eingestellt werden kann. Natürlich wird die Korrelationsfunktion unter Annahme von zu hohen oder zu niedrigen Strömungen wieder zu einem CED. Vom Minimum des Parameters

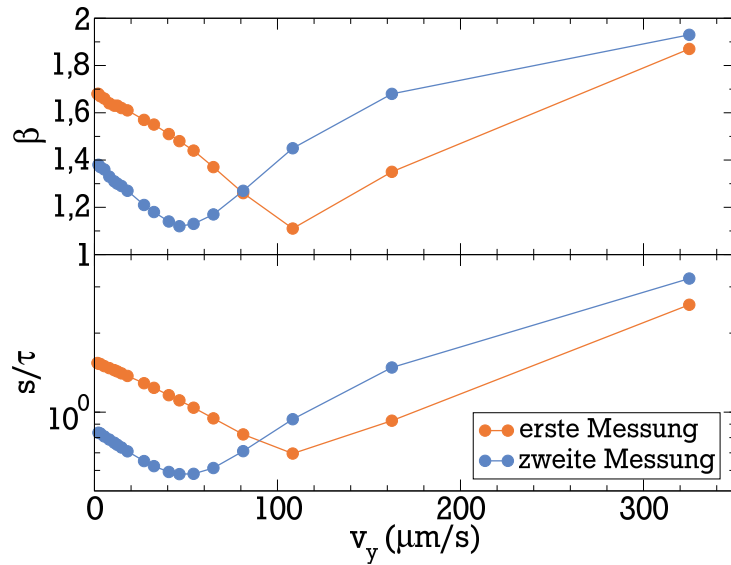


Abbildung 4.5.: Korrigierte β_{KWW} und τ Werte für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten. In orange ist die erste Kameramessung mit starker Konvektion zu sehen und in blau die zweite Messung mit schwacher Konvektion.

β_{KWW} kann die Fließgeschwindigkeit zu $110 \mu\text{m/s}$ am Anfang bis zu $50 \mu\text{m/s}$ gegen Ende des Experiments ermittelt werden. Steigende Viskosität und die Abnahme des Temperaturgradienten sind die Ursache für das Verlangsamen des Flusses.

Im Fall von Temperaturgradienten in der Probe sollte man auch in Betracht ziehen, dass thermophoretische Effekte in kolloidalen Systemen wie dem untersuchten eine Rolle spielen könnten. Folgt man Piazza et al. [98, 99], kann der Gradient ∇T abgeschätzt werden, der bei gegebenem Thermodiffusionskoeffizienten D_T zur beobachteten Strömungsgeschwindigkeit führen würde. Mit $\nabla T = v/D_T$ (mit D_T der Translationsdiffusionskonstante), führt dies bei 250 K zu $\nabla T > 4.6 \cdot 10^5 \text{ K/cm}$. Dies ist weit entfernt von einem experimentell realisierbaren Gradienten im betrachteten System. Damit kann geschlussfolgert werden, dass der beobachtete Effekt aus Konvektion resultiert. Den Temperaturgradienten abzuschätzen ist in diesem Fall, wegen der komplizierten Einflüsse des thermischen Kontakts und der Geometrie keine leichte Aufgabe. Eine grobe Abschätzung des Gradienten ist durch

$$\nabla T = \Delta T/d \quad (4.18)$$

mit d einer charakteristischen Länge für die Größe der konvektiven Region gegeben. Es wird außerdem ein Gleichgewicht zwischen Auftrieb und Reibungskraft angenommen, sodass

$$g\Delta\rho \approx \frac{\eta v}{d^2} \quad (4.19)$$

gilt. Dabei ist g die Erdbeschleunigung, $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen Latex-Kugel und 1,2-Propandiol, η die dynamische Viskosität und v die Geschwindigkeit der

Konvektion. Um den Temperaturgradienten zu erhalten, wird $\Delta\rho \approx \frac{\partial\rho}{\partial T}\delta T$ angesetzt und man erhält so

$$g \frac{\partial\rho}{\partial T} \Delta T \approx \frac{\eta\nu}{d^2}. \quad (4.20)$$

Das führt nach Gleichung (4.18) zu einem Gradienten von

$$\nabla T \approx \frac{\eta\nu}{g d^3 \frac{\partial\rho}{\partial T}}. \quad (4.21)$$

Auswerten von Gleichung (4.21) mit Extrapolation von Literaturwerten für $\rho(T)$ und η aus [100, 101] bei einer Temperatur von 250 K liefert $\nabla T = 0,02-0,36$ K/cm, abhängig von möglichen d Werten zwischen 0,3-0,8 cm in der verwendeten Küvette (Abbildung 3.10 a)). Solche Gradienten sind in einem Kaltfinger-System durchaus realistisch. Das CED-Verhalten ist daher sehr sensitiv auf sehr kleine Temperaturgradienten.

4.5 Compressed Exponential Decays in kolloidaler Lösung

Abschließend werden die Korrelationsabfälle bei verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen betrachtet. Die gemessenen Korrelationsabfälle für Kamera und Faser sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Für die Kamera werden bei hohen Temperaturen exponentielle Korrelationsabfälle gemessen und bei tieferen Temperaturen CEDs, welche durch Anwendung der bisher verwendeten Methode korrigiert werden. Die Fasermessungen zeigen keine Anzeichen von CED, was gemäß bisheriger Überlegungen und Abschätzungen plausibel erscheint. Die Relaxationszeiten für Faser- und Kameramessungen folgen nach Korrektur den selben Vogel-Fulcher-Tammann-Temperaturabhängigkeiten. Die Zeitkonstanten τ sind im Inset von Abbildung 4.6 näher dargestellt. Zum Vergleich wurden Relaxationszeiten aus der dielektrischen Spektroskopie von Propandiol (Daten aus [102, 103] entnommen) abgebildet (gestrichelte Linie). Auf Grundlage der Stokes-Einstein Relation zwischen Diffusionskoeffizienten und Viskosität müssen die beobachteten Korrelationszeiten bei konstantem Wellenvektor im Fall einfacher Brownscher Bewegung $\tau \propto \eta/k_B T$ folgen. Wenn die Relaxationszeiten der dielektrischen Spektroskopie proportional zur Viskosität sind, $\tau_{\text{diel}} \propto \eta$, erwartet man $\tau \propto \tau_{\text{diel}}/T$. Aufgrund dessen sind die Daten im Inset mit einem konstanten Vorfaktor verschoben und die Formen von $\tau(T)$ stimmen gut überein.

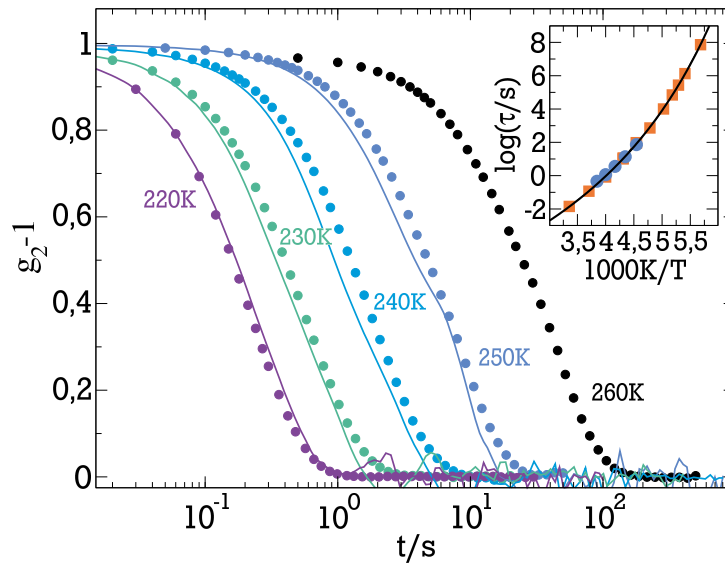


Abbildung 4.6.: Latex-Kugeln in unterkühltem 1,2-Propandiol. Temperaturabhängige Korrelationsabfälle für Temperaturen zwischen 220 K und 260 K. Kameramessungen (volle Kreise) sind konvektionskorrigiert. Es stellt sich heraus, dass die Fasermessungen (durchgezogene Linien) in diesem Fall nicht sensitiv auf Konvektion sind. Die innere Darstellung zeigt die resultierenden Korrelationszeiten (volle Kreise) zusammen mit Relaxationszeiten aus den dielektrischen Spektroskopie-Daten von Propandiol (Quadrate von [102, 103] entnommen), skaliert mit einem konstanten Vorfaktor und geteilt durch die Temperatur.

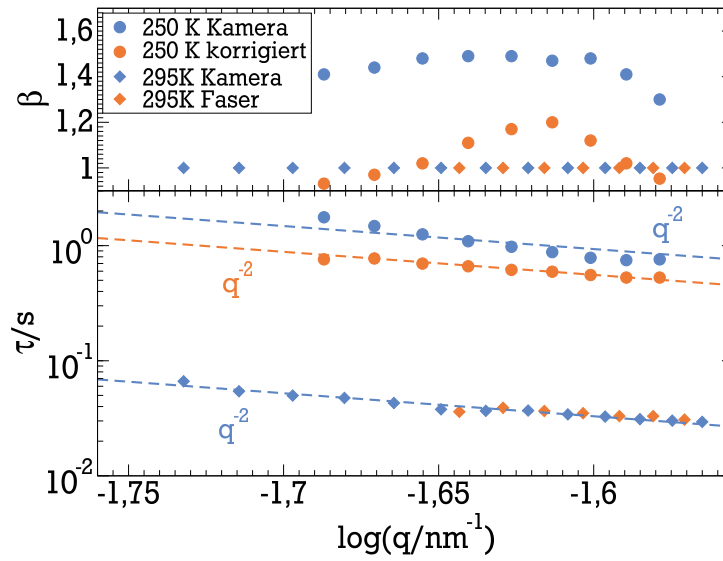


Abbildung 4.7.: Wellenvektorabhängigkeit der Relaxationszeiten und Parameter für Korrelationsfunktionen bei Raumtemperatur und bei 250 K.

Trotz der erheblichen Einschränkungen des Setups, bei tiefen Temperaturen den Streuwinkel zu variieren, wird die q -Abhängigkeit der Korrelationszeiten ausgewertet (Vergleiche Abbildung 4.7). Zuerst wurden die Messungen bei Temperaturen nahe Raumtemperatur durchgeführt, bei denen die Temperaturgradienten zu klein sind um nachweisbare Konvektion zu verursachen. In diesem Bereich sind Korrelationsfunktionen in Faser- und Kameradetektion exponentiell und es wird eine diffusive Wellenvektorabhängigkeit mit $\tau \propto q^{-2}$ beobachtet. Bei niedrigeren Temperaturen, bei denen die Korrelationsfunktionen leicht komprimiert werden und Speckleflow beobachtet wird, bleibt die q -Abhängigkeit unverändert, sowohl in den Rohdaten als auch in den korrigierten Werten. Es stellt sich heraus, dass die Daten, wendet man das obige Korrekturschema an, mit einer Fließgeschwindigkeit von $v_y \approx 46 \mu\text{m/s}$ vereinbar sind. Für diesen Wert wurde ein Minimum der KWW Parameter β_{KWW} für jeden q -Wert erhalten.

In einigen Fällen wurden in der Literatur komprimierte Korrelationsfunktionen im Zusammenhang mit ballistischer Wellenvektorabhängigkeit $\tau \propto q^{-1}$ beobachtet [86, 87]. Dies ist so nicht in den Daten dieser Arbeit zu sehen. Es ist hier jedoch darauf hinzuweisen, dass nur ein sehr eingeschränkter Wellenvektorbereich im durchgeführten Experiment zugänglich war. Weiter ist die Annahme eines laminaren Flusses in y -Richtung eventuell zu stark vereinfachend. Der reale Fluss ist vermutlich sehr viel komplexer, sodass es nicht überrascht, wenn die beschriebene Prozedur in einigen Fällen das komprimierte Verhalten nicht ganz beseitigt. Jedoch reduziert sich in allen Fällen der β_{KWW} Parameter und ein Minimum von β_{KWW} wird beobachtet (ähnlich dem wie es in Abbildung 4.5 zu sehen ist). Aufgrund dessen wird gefolgert, dass langsames konvektives Fließen die Ursache für das beobachtete Verhalten im durchgeführten Experiment ist.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass CEDs in sehr vielen verschiedenen Korrelationsexperimenten gefunden wurden, scheint es unwahrscheinlich, dass nur ein einziger Mechanismus genügt, um dieses Verhalten in allen Fällen zu erklären.

Die durchgeführte Untersuchung an unterkühlten und in 1,2-Propandiol verdünnten Latex-Kugeln ist dem Experiment sehr ähnlich, welches zuvor schon mit XPCS an in 1,2-Propandiol verdünnten Gold-Partikeln durchgeführt wurde [86, 87]. Es wurde hier gezeigt, dass selbst kleine Temperaturgradienten in der Probe bei tiefen Temperaturen und langsamem resultierendem konvektivem Fließen in der Probe von realistischen $\mu\text{m/s}$, CEDs verursacht, die auch in der resultierenden Korrelationsfunktion von Laserlicht-PCS Experimenten erscheinen. Im Fall von verdünnten Partikeln in einer unterkühlten Flüssigkeit oberhalb von T_g ist dies der naheliegendste Grund für CEDs.

Durch die Geometrie unseres Kamera-Experiments kann Konvektion direkt als langsames Fließen des Specklemusters über den Detektor identifiziert werden. In einigen Fällen kann unter der Annahme von laminarem Fluss parallel zur Kameraebene die Korrelationsfunktion teilweise oder ganz korrigiert werden. Diese einfachen Abschätzungen können nicht so einfach in der XPCS angewendet werden, da diese ausschließlich im Fernfeldlimit detektiert. Deshalb müssen dort andere Methoden angewandt werden, die auf der Existenz eines Flussprofils im Streuvolumen basieren [93, 94].

Es konnte gezeigt werden, dass CED-Verhalten in Röntgen- oder Laser-basierten Korrelationsexperimenten durch kleinste Strömungen auftreten kann, und deshalb immer die Gegenwart von Temperaturgradienten diskutiert und sorgfältig in Betracht gezogen werden muss. Weiter soll noch erwähnt werden, dass in einigen Fällen ein Heizen der Probe durch Absorption des Laserstrahls ausreicht um einen Gradienten zu erzeugen, der CED verursacht [91]. Gradienten durch Heizeffekte sollten immer bei der Beobachtung von CEDs in Betracht gezogen werden, bevor weitere Gründe für CEDs gesucht und diskutiert werden wie beispielsweise komprimierte Korrelationszerfälle aufgrund innerer Spannungen.

5 Molekulare Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen

Monohydroxy-Alkohole besitzen eine OH-Gruppe pro Molekül, was ihnen die Fähigkeit verleiht, Wasserstoffbrücken und damit supramolekulare Strukturen auszubilden. Viele Monohydroxy-Alkohole sind sehr gute Glasbildner, die sich leicht bis unter ihre jeweilige Glasübergangstemperatur T_g unterkühlen lassen. Sie zeigen somit auch die typischen Eigenschaften von Gläsern in Form einer zweistufigen Korrelationsfunktion. Diese Korrelationsfunktion ist gegenüber einer einfachen exponentiellen Korrelationsfunktion verbreitert. Zudem zeigen alle Glasbildner ein Temperaturverhalten der Strukturrelaxation, das vom Arrheniusverhalten abweicht und besitzen weitere Sekundärprozesse. Wie bereits in der Einleitung diskutiert, existiert kein wirklich gutes Verständnis auf molekularer Ebene für die Phänomene der supramolekularen Strukturbildung, des Glasübergangs und der Sekundärrelaxationen.

Grundsätzlich kann die dynamische Lichtstreuung die erwähnten Prozesse von niedriger Frequenz bis zur mikroskopischen Dynamik und dem Bosonenpeak bei hohen Frequenzen verfolgen. Die mikroskopische Dynamik bleibt auch in der unterkühlten Flüssigkeit schnell. Durch unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten können die restlichen molekularen Prozesse der unterkühlten Flüssigkeit in einem breiten Frequenzfenster separiert werden (siehe auch Abbildung 1.1). Diese Relaxationen, die sich besonders bei Temperaturen um T_g voneinander trennen, werden in dieser Arbeit mit der PCS und der BDS im Bereich von 10^{-5} Hz bis 10^7 Hz untersucht. Dabei stellt sich heraus, wie sich die Methoden gegenseitig ergänzen und uns so einem Verständnis der molekularen Mechanismen näher bringen.

5.1 Einführung in die molekulare Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen

Die molekulare Dynamik in Gläsern und im Speziellen von Monohydroxy-Alkoholen wird in den folgenden drei Abschnitten diskutiert. Es wird als erstes auf die Strukturrelaxation eingegangen und wie diese mittels Korrelationsfunktionen und geeigneter Verteilungsfunktionen beschrieben werden kann. Als zweites werden sekundäre Relaxationsprozesse betrachtet und als drittes wird auf die aus supramolekularen Strukturen resultierende Debye-Relaxation eingegangen. Die diskutierten Prozesse und Modellparameter, die später besprochen werden, können in Abbildung 5.1 nachvollzogen werden. Abschließend werden die untersuchten Monohydroxy-Alkohole vorgestellt und die Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert.

5.1.1 Struktur- und Sekundärrelaxation

Das einfachste Modell zur Beschreibung eines Relaxationsprozesses besteht in der Annahme einer Energiebarriere mit Aktivierungsenergie ΔE die zu einer Sprungrate führt welche einen exponentiellen Korrelationsabfall

$$\phi(t) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.1)$$

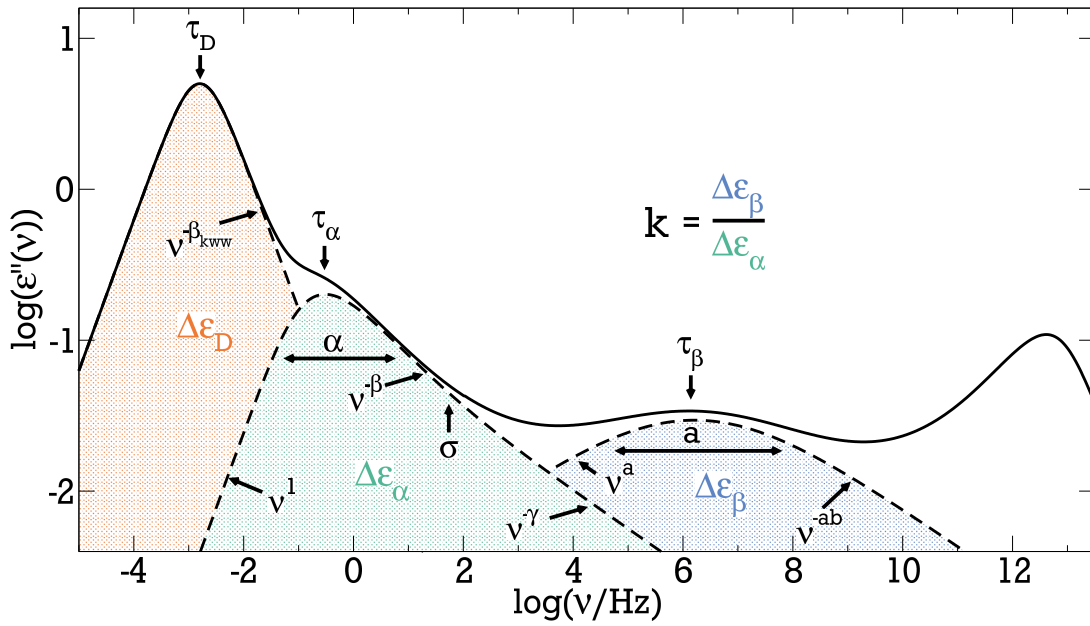


Abbildung 5.1.: Die Darstellung der Suszeptibilität in Abhängigkeit der Frequenz gibt eine Übersicht über die behandelten Prozesse. Zu sehen sind die Debye-Relaxation (orange), die α -Relaxation mit "high frequency wing" (HFW) (grün) und die β -Relaxation (blau) sowie die verwendeten Modellparameter. Im Grenzfall von $\tau_\alpha \gg \tau_\beta$ gilt $k = \Delta\epsilon_\beta / \Delta\epsilon_\alpha$ und für den Fall der Lichtstreuung gilt $\Delta\epsilon = \Delta\chi$.

mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ und einer Amplitude ϕ_0 zur Folge hat. Ist die Energiebarriere temperaturunabhängig und der Übergang über die Barriere thermisch aktiviert, so lässt sich die Temperaturabhängigkeit des resultierenden Prozesses durch die Arrhenius-Gleichung

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

mit Amplitude τ_0 und Boltzmannkonstante k_B beschreiben.

Die langsamste Relaxation, die in unterkühlten Van-der-Waals Flüssigkeiten zu beobachten ist, ist die Struktur- oder auch α -Relaxation. Die Relaxationszeit ist proportional zur makroskopischen Viskosität und mit dem kalorimetrischen Glasübergang verbunden. Bei einer Korrelationszeit der α -Relaxation von $\tau_\alpha = 100$ s erreicht die Viskosität $\eta = 10^{12}$ Ns/m² und bei der zugehörigen Temperatur wird in der Kalorimetrie der Glasübergang beobachtet. Die Zeitkonstante der α -Relaxation folgt in sogenannten "starken" Glasbildnern der Arrhenius-Gleichung. Viele andere sogenannte "fragile" Glasbildner gehorchen einer wesentlich ausgeprägteren Temperaturabhängigkeit, der Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (5.3)$$

mit einer Konstanten A und der Vogeltemperatur T_0 . Interpretieren kann man dies als eine temperaturabhängige Energiebarriere. Die VFT-Gleichung divergiert bei der Vogeltemperatur T_0 , das heißt $\tau(T_0) \rightarrow \infty$. Bei starker Änderung der Steigung von Gleichung

(5.3) in der Nähe der Glasübergangstemperatur spricht man von einer hohen "Fragilität".

Die α -Relaxation in unterkühlten Flüssigkeiten hat die Eigenschaft, dass die Korrelationsfunktion fast immer gegenüber Gleichung (5.1) verbreitert ist. Die Ursache der Verbreiterung ist weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. Diskutiert werden zwei grundsätzliche Szenarien als Grenzfälle: Das homogene und das heterogene Szenario. Das heterogene Szenario geht davon aus, dass sich die Moleküle in unterschiedlichen Umgebungen befinden, was in einer Verteilung von Energiebarrieren resultiert und somit unterschiedliche Korrelationszeiten herbeiführt. Eine Summation der jeweiligen exponentiellen Korrelationsabfälle führt zu einer Verbreiterung der gesamten Korrelationsfunktion.

Das homogene Szenario geht von einer intrinsischen Verbreiterung der α -Relaxation aus. Während in unterkühlten Flüssigkeiten eine Verteilung von unterschiedlichen Umgebungen sehr gut vorstellbar ist, ist dies bei hohen Temperaturen schwierig zu erklären. Es wird beobachtet, dass die α -Relaxation, sobald sie sich sichtbar von der mikroskopischen Dynamik trennt, in vielen Flüssigkeiten bis tief in die unterkühlte Flüssigkeit ihre Form beibehält [2, 13, 14]. Eine mögliche Erklärung für ein homogenes Szenario liefert das von Anderson et al. [104] vorgeschlagene Modell. Darin existieren zwei Zeitkonstanten: Eine für die Relaxation der individuellen Moleküle und eine für die Relaxation der Umgebung, die wie beschrieben zu verbreiterten Korrelationsabfällen führt. Das Modell resultiert in einem exponentiellen Korrelationsabfall, wenn die Relaxationszeit der Umgebung viel größer ist als die der individuellen Moleküle. Ist die Relaxationszeit der umgebenden Moleküle sehr viel kleiner, führt dies zu einem symmetrisch verbreiterten Korrelationsabfall. Sind jedoch beide Zeitkonstanten in einer ähnlichen Größenordnung, führt dies zur typischen Form der Suszeptibilität wie sie für α -Relaxationen oft beobachtet wird, bei der die Niederfrequenzflanke einem Potenzgesetz mit Exponent 1 folgt. In diesem Kontext sei ein weiterer bemerkenswerter Zusammenhang erwähnt: Die Breite der Korrelationszeitenverteilung der α -Relaxation scheint in vielen glasbildenden Substanzen mit der Stärke des Dipolmoments verknüpft [105].

Eine Reihe von Methoden zeigt die dynamische Heterogenität der α -Relaxation. Dazu gehören multidimensionale NMR (Nuclear Magnetic Resonance), Deep Photobleaching, Solvatations-Dynamik, Rasterkraftmikroskopie, dielektrisches Lochbrennen und Molekulardynamik-Simulationen [106–111].

Ohne an dieser Stelle einer der zwei Interpretationen den Vorzug zu geben, wird die empirisch beobachtete Verbreiterung der Korrelationsfunktion $\phi(t)$ durch ein Integral über Exponentialfunktionen mit einer Korrelationszeitenverteilung $G(\ln \tau)$ dargestellt:

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\ln \tau) G(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.4)$$

Für die Modellierung der α -Relaxation wird häufig die KWW-Gleichung (4.1) verwendet. In der vorliegenden Arbeit soll der α -Prozess jedoch durch eine generalisierte Gamma-Verteilung von Korrelationszeiten [112]

$$G_{\alpha}(\ln \tau) = N_{GG}(\alpha, \beta) \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\alpha}\right) \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta} \quad (5.5)$$

mit dem Breitenparameter α , dem Exponenten β eines Potenzgesetzes der Hochfrequenzflanke in der resultierenden Suszeptibilität, der Zeitkonstante τ_α und dem Normierungsfaktor N_{GG} beschrieben werden. Die für die α -Relaxation resultierende Suszeptibilität ist schematisch mit den zugehörigen Parametern in Abbildung 5.1 (grün) dargestellt und weitere Details zu G_α sind in Referenz [112] nachzulesen.

In einfachen molekularen Flüssigkeiten, Polymeren, binären Mischungen und metallischen Gläsern [113] befinden sich zwischen der α -Relaxation und der mikroskopischen Dynamik häufig Sekundärprozesse [15, 114–116]. Diese schnelle Dynamik ist auch noch in der stark unterkühlten Flüssigkeit weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g zu beobachten, wie beispielsweise mittels BDS und NMR [117–124]. In Polymeren oder bei Molekülen mit inneren Freiheitsgraden werden diese Relaxationen oft mit der Bewegung von Seitengruppen oder mit der innermolekularen Dynamik erklärt [117]. Im Gegensatz dazu ist eine spezielle Gruppe von Sekundärrelaxationen nach Johari und Goldstein benannt, die in ihrer wegweisenden Arbeit [15] Sekundärrelaxationen in starren Molekülen ohne innere Freiheitsgrade nachgewiesen haben. Diese Prozesse werden auch JG- β -Relaxation genannt.

Der erste Ansatz zur Erklärung der Sekundärrelaxation kam von Johari und Goldstein, die das Konzept von "islands of mobility" vorschlugen [125]. Obwohl sich das System unterhalb der Glasübergangstemperatur befindet, ist nicht die komplette Dynamik eingefroren, sondern Bewegung weiterhin möglich [16, 17]. Diese Idee ist gut vereinbar mit dem Modellsystem von Fragiadakis et al. [126], die asymmetrische Hantelmoleküle aus zwei unterschiedlich großen Kugeln simulierten. In diesem System wurden Regionen mit sich schnell bewegenden Molekülen beobachtet, während in anderen Regionen die Moleküle unbeweglich blieben. Der β -Prozess wird hierbei durch Großwinkelsprünge der Moleküle identifiziert, aber es werden auch Regionen ohne Dynamik, wie im Modell der "islands of mobility", beobachtet.

Im Bild von Johari und Goldstein wird die Dynamik sehr lokal beschrieben [127, 128]. Später wurde im Gegensatz dazu durch die Methode der NMR, bei der die aufgenommenen Spektren eine unterscheidbare Kleinwinkelsensitivität [129] besitzen, eine andere Interpretation verfolgt. Die Analyse der spektralen Linienform [130, 131] und Simulationen führten zu einem Modell, bei dem nahezu alle Moleküle eine Kleinwinkelbewegung in einem Kegel mit einem Öffnungswinkel von ca. $\leq 10^\circ$ durchführen und so zum JG- β -Prozess beitragen ("wobbling in a cone") [131, 132].

Der JG- β -Prozess ist besonders interessant, da er als ein universelles und intrinsisches Phänomen des Glaszustands gilt [133]. Außer in der dielektrischen Spektroskopie wurde der β -Prozess auch in der NMR [129], in Scherexperimenten [117, 134], Solvations-Experimenten [135] und Neutronenstreuexperimenten [136] beobachtet.

Es stellt sich heraus, dass es nur wenig Literatur zur β -Relaxation in DDLS gibt. Eine der seltenen Beobachtungen von Sekundärrelaxation in der dynamischen Lichtstreuung wurde von Fytas et al. [114] am Polymer Poly(cyclohexylat) gemacht. Die über 5-6 Dekaden in der PCS aufgenommenen Korrelationsfunktionen wurden durch inverse Laplace-Transformationen analysiert, wodurch die α - und β -Relaxationen voneinander getrennt werden konnten. Die Daten lieferten gute Übereinstimmungen mit mechanischen und NMR-Messungen. Bisherige Vergleiche zwischen BDS und DDLS kommen jedoch zu dem Schluss, dass in der DDLS, im Gegensatz zur BDS, keine JG- β -Relaxation

zu beobachten ist [52]. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die DDLS sensitiver auf Reorientierungen um kleine Winkel ist als die BDS [50, 52] (wie in Abschnitt 2.5 besprochen). Daher sollte in der BDS ein β -Prozess, dem eine Kleinwinkelbewegung zugrunde liegt, sogar mit stärkerer Amplitude zu beobachten sein. Im Gegensatz dazu wird ein "high frequency wing" (HFW) gleichermaßen in DDLS und BDS beobachtet [52]. Der Begriff HFW beschreibt das Abweichen des Potenzgesetzes von dem der α -Relaxation auf der Hochfrequenzflanke (siehe auch Abbildung 5.1).

Ob ein Glasbildner als Sekundärrelaxation einen HFW oder einen JG- β -Prozess besitzt, wird zur Klassifizierung der Substanzen in Typ-A- und Typ-B-Glasbildnern herangezogen [120]. Es wird beobachtet, dass Typ-A-Glasbildner in dynamisch stark asymmetrischen Mischungen¹ mit sinkender Konzentration des Typ-A-Glasbildners einen sich separierenden JG- β -Prozess zeigen, sich also in einen Typ-B-Glasbildner wandeln [137]. Dies kann als Zeichen dafür gesehen werden, dass der HFW ein unter dem α -Prozess verborgener JG- β -Prozess ist, wie z.B. von Ngai und Olsen vermutet [138, 139].² Nichtsdestoweniger gibt es auch Flüssigkeiten, die sowohl einen β -Prozess als auch einen HFW zeigen [120].

Der β -Prozess wird auch im Zusammenhang der Nichtgleichgewichts-Eigenschaften von Gläsern diskutiert. So wird teilweise berichtet, dass bei sinkender Temperatur der β -Prozess in sehr schnell abgekühlten Systemen beobachtet werden kann, aber nicht im entsprechend langsam abgekühlten System [135]³. Systematische Alterungsexperimente ("aging"), wie im Van-der-Waals-Glasbildner Propylencarbonat und im Netzwerkglasbildner Glycerin zeigen, dass der β -Prozess mit voranschreitender Aging-Zeit schwächer in seiner Relaxationsstärke wird [140]. In sogenannten "ultra stable glasses" wird sogar beobachtet, dass Glasbildner, die einen β -Prozess zeigen, diesen in ihrer jeweils durch Vakuumverdampfung gekühlten Form nicht zeigen [141]. Generell ist zu beobachten, dass der β -Prozess oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g an Intensität abnimmt und auf einen schwach temperaturabhängigen Wert absinkt [133, 142–145]⁴.

Weiter zeigt sich, dass unterhalb der Glasübergangstemperatur viele β -Prozesse einem Arrheniusgesetz mit Aktivierungsenergie $E_\beta/k_B \approx 25T_g$ folgen [120]. Ngai et al. fanden mithilfe ihres empirischen "Coupling Models" auch einen Zusammenhang zwischen der Breite der α -Relaxation und der Aktivierungsenergie des JG- β -Prozesses [138]. Im "Coupling Model" wird die Breite des α -Prozesses durch den Parameter β_{KWW} einer KWW-Funktion quantifiziert (Gleichung (4.1)) und in Verbindung zur Relaxationszeit der α - und β -Relaxation bei der Glastemperatur gebracht.

Zur Beschreibung von Sekundärrelaxationen wird in der vorliegenden Arbeit die Verteilung von Relaxationszeiten:

$$G_\beta(t) = N_\beta(a, b) \frac{1}{b(\tau/\tau_m)^a + (\tau/\tau_m)^b} \quad (5.6)$$

¹ Die Komponenten besitzen stark unterschiedliche Glasübergangstemperaturen und behalten unter Umständen zwei Glasübergangstemperaturen in ihrer Mischung.

² Durch das Mischen der beiden Glasbildner wird zunächst hauptsächlich der α -Prozess verlangsamt, während der β -Prozess davon weitgehend unbeeinflusst bleibt, was zu einer Trennung von α - und β -Prozess führt.

³ Beobachtet z.B. in D-Sorbitol.

⁴ Folglich nimmt auch $1-k(T)$ der Anteil der α -Relaxationsstärke (siehe Gleichung (5.7)), im Verhältnis zu den Relaxationsstärken der $\alpha\beta$ -Relaxationsstärke mit sinkender Temperatur zu.

benutzt. Dabei beschreibt a eine symmetrische Verbreiterung der Verteilung, während der Parameter b die Asymmetrie der Verteilung bestimmt. Beide Parameter zeigen sich als Potenzgesetze ω^a und ω^{-ab} in den zugehörigen Funktionen der Suszeptibilitätsspektren $\chi''_\beta(\omega)$. Die für den β -Prozess resultierende Suszeptibilität ist schematisch mit den zugehörigen Parametern in Abbildung 5.1 (blau) dargestellt. Mehr Details über G_β sind in Referenz [112] nachzulesen. Ein genereller Vorteil dieses Ansatzes im Vergleich zu einer Havriliak-Negami Funktion, welche zu vergleichbaren Suszeptibilitätsspektren führt, liegt darin, dass Gleichung (5.6) für eine temperaturunabhängige Asymmetrie b und $a \propto T$ eine temperaturunabhängige Verteilung von Aktivierungsenergien zugrunde liegt [112]. Dies macht es einfacher, die physikalisch sinnvolle Annahme umzusetzen, dass sich die Verteilung der Energiebarrieren unterhalb der Glas temperatur nicht mehr ändert. Dies ist naheliegend, da sich für die Korrelationszeiten der β -Relaxation unterhalb von T_g immer ein Arrhenius-Gesetz (Gleichung (5.2)) mit einer festen Aktivierungsenergie ermitteln lässt. Die Verteilungen aus Gleichung (5.5) und Gleichung (5.6) lassen sich in Gleichung (5.1) einsetzen, um sowohl in der Zeitdomäne die Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ als auch in der Frequenzdomäne die komplexe Permittivität $\hat{\epsilon}(\omega)$ zu erhalten. Um die α - und β -Relaxation im Bild der kollektiven Dynamik zu analysieren, wird der Williams-Watts-Ansatz (WW) gewählt [146, 147]. Hierbei nimmt man an, dass die selben Moleküle in beiden Relaxationen beteiligt sind und erst ein Teil ihrer Orientierungskorrelation über den β -Prozess verloren geht, um anschließend ihre verbleibende Korrelation in einem zweiten Prozess auf einer langsameren Zeitskala zu verlieren. Um die gesamte Verteilung zu erhalten, müssen die beiden zugrundeliegenden Verteilungen der Prozesse gefaltet werden. In der Zeitdomäne ist der WW-Ansatz durch

$$\Phi_{WW}(t) = \Phi_\alpha(t) \cdot ((1 - k) + k\Phi_\beta(t)), \quad (5.7)$$

gegeben, wobei k das relative Gewicht zwischen α - und β -Relaxation, repräsentiert. Gleichung (5.7) ist mit dem Bild der Kleinwinkelreorientierung kompatibel [146, 147], während beim Ansatz der "islands of mobility" unterschiedliche Gruppen von Molekülen für die beiden Relaxationsprozesse verantwortlich wären, was dazu führt, dass $\phi(t)_\alpha$ und $\phi(t)_\beta$ einfach addiert werden könnten. Im Fall von stark separierten Verteilungen liefern beide Ansätze jedoch gleiche Ergebnisse.

Der HFW hat eine flachere Niederfrequenzflanke in der Suszeptibilität als die α -Relaxation und wird sowohl in der BDS als auch in der DDLS beobachtet. Seine Ursache ist bisher unklar. Mit sinkender Temperatur wird der HFW meist flacher und führt manchmal sogar bis zum Effekt von "nearly constant loss" (NCL). Dies bedeutet, dass der Verlustteil der Suszeptibilität näherungsweise frequenzunabhängig ist und bei hohen Frequenzen direkt in die mikroskopische Dynamik übergeht. Der HFW wird in der vorliegenden Arbeit durch eine modifizierte Variante der Verteilung für die α -Relaxation Gleichung (5.5) mit der Verteilung

$$G_{\alpha,HFW}(\ln \tau) = N_{GGE}(\alpha, \beta, \gamma, \sigma) \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\alpha\right) \left(1 + \left(\frac{\tau\sigma}{\tau_0}\right)^{(\gamma-\beta)}\right) \quad (5.8)$$

modelliert. Dabei beschreibt γ den Exponent des Potenzgesetzes $\omega^{-\gamma}$ einer Flanke in der resultierenden Suszeptibilität und σ den "onset" des Potenzgesetzes, der den HFW modelliert. Die resultierende Suszeptibilität kann in Abbildung 5.1 (grün) mit ihren Parametern nachvollzogen werden. Mehr Details zu der Verteilung sind in [112] zu finden.

5.1.2 Wasserstoffbrücken und supramolekulare Strukturen

Monohydroxy-Alkohole gehören aus historischer Sicht zu den ersten je in der dielektrischen Spektroskopie untersuchten Substanzen [6]. Ihr prägnantestes Merkmal ist ein stark ausgeprägter Debye-artiger Prozess in der BDS, der immer noch kontrovers diskutiert wird. Das erste auf diesen Prozess angewendete Modell war das Debye-Modell, welches von Peter Debye im Jahre 1913 ursprünglich zur Beschreibung der Strukturrelaxation in Flüssigkeiten konzipiert wurde [6, 148]. Schon 1929 wurden von Girard [149] Komplexe in den Monohydroxy-Alkoholen in Betracht gezogen um den Prozess zu erklären. Experimentelle Befunde von Davidson und Cole [150] von 1951 wiesen darauf hin, dass es in Polyalkoholen verbreiterte Relaxationen gibt, die nicht mit dem exponentiellen Abfall des Debye-Modells zu beschreiben sind. Kautzman gab in seiner Arbeit [151] Hinweise darauf, dass die Debye-Relaxation möglicherweise nichts mit der Strukturrelaxation zu tun habe und es wurde in der Kalorimetrie innerhalb der experimentellen Genauigkeit der Glassübergang mit einem weiteren kleineren verbreiterten Relaxationsprozess in Verbindung gebracht, der α -Relaxation, die inzwischen spektral auflösbar war [152]. Somit war klar, dass die gemessene Debye-artige Relaxation deutlich langsamer als die Strukturrelaxation ist. Lange Zeit und auch teilweise heute noch wird aufgrund von fehlenden Anzeichen für einen Debye-Prozess in anderen Methoden vermutet, dass der Debye-Prozess nur in der BDS zu messen sei [153]. In der vorliegenden Arbeit wird, Gainaru et. al [3, 6] folgend, der Debye-Prozess mit durch Wasserstoffbrücken verbundenen transienten supramolekularen Strukturen erklärt.

Besonders bemerkenswert ist, dass die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ in Monohydroxy-Alkoholen fast immer größer ist als die der einzelnen permanenten Dipole im thermischen Gleichgewicht, was auf einen Kirkwood-Faktor $g_k > 1$ hindeutet (vergleiche Gleichung (2.26)). Die permanenten Dipolmomente sind in den Monohydroxy-Alkoholen bei der OH-Gruppe lokalisiert und zeigen entlang der Winkelhalbierenden der COH-Bindungen. Die große Relaxationsstärke, die in der BDS und in Computersimulationen beobachtet wird, spricht dafür, dass sich die Dipolmomente in einer Überstruktur aus durch Wasserstoffbrücken-gebundenen Molekülen anordnen. Es entsteht hierbei eine zusätzliche Orientierungsordnung der Dipole und damit eine sich aufaddierende Projektion der einzelnen Dipolmomente auf die Kettenkontur der Struktur zu einem effektiven End-zu-End-Dipolvektor. Diese "Kreuzkorrelationen" zwischen den permanenten Dipolmomenten verschiedener Moleküle können, wie in Gleichung 2.34 gezeigt quantifiziert werden. Die Debye-Relaxationszeit wird dann der Reorientierung des End-zu-End-Vektors der Überstruktur zugeordnet, wie in Abbildung 1.2 schematisch für 1-Propanol illustriert ist.

Die dominante Relaxation in der BDS ist die Reorientierung des effektiven Dipolmoments der Gesamtstruktur. Diese entsteht über Angliedern und Ablösen der transient gebundenen Moleküle durch Brechen und Schließen von Wasserstoffbrückenbindungen. Die einzelnen Umordnungsprozesse der Gesamtstruktur unterliegen möglicherweise einer Verteilung der Zeitkonstanten. Allerdings unterliegt die resultierende Zeitkonstante für die Reorientierung der Gesamtstruktur einer effektiven Mittelung über die Umordnungsprozesse, was eine Gesamtzeitkonstante zufolge hat und in einer spektralen Debyeform resultiert.

Wie auch in vielen anderen Messtechniken kam man in der DDLS zum Schluss, dass in der DDLS kein Debye-Prozess zu messen ist [154]. Inzwischen wurden aber mechanische Scherexperimente an Monohydroxy-Alkoholen durchgeführt [155], in denen eine rheologische Antwort nachgewiesen wurde, die der von kurzkettingen polymerartigen Strukturen ähnlich ist. Relaxationen von Kettenstrukturen wurden auch in Neutronenstreuexperimenten und dazu passenden Computersimulationen [5, 6] beobachtet. In DDLS Messungen wurde von Debye-artiger Relaxation in wasserstoffbrückenbildenden Systemen wie Wasser [156] und unterkühltem Imidazol [157] berichtet. Hierbei sind die Messungen in Wasser skeptisch zu sehen, da sie den äußerst gründlichen Untersuchungen von Fuasawa et al. [158] und auch Messungen unserer Gruppe von Florian Pabst [159] widersprechen. In der DDLS wurden bisher keine Anzeichen für eine Debye-Relaxation in Monohydroxy-Alkoholen gefunden.

Generell ist das Auftreten unterschiedlicher supramolekularer Strukturen in Monohydroxy-Alkoholen denkbar, wie Ketten [160], "Brushes" [161] und Ringe [20, 160]. Es ist zu vermuten, dass all diese Strukturen unterschiedlich ausgeprägte End-zu-End-Vektoren aufweisen oder unterschiedlich stark vernetzt sind. Welche Struktur im Einzelfall vom System favorisiert wird, sollte dabei von Details der molekularen Struktur, sterischen Einschränkungen, sowie der Temperatur abhängen. Bei hohen Temperaturen wird beobachtet, dass sich bevorzugt ringartige Strukturen ausbilden, die effektiv kein End-zu-End-Vektor Dipolmoment besitzen. Für jeden Dipolbeitrag in eine Richtung gibt es durch die Symmetrie des Rings einen entgegengesetzten Beitrag. Bei niedrigeren Temperaturen werden in sehr vielen Monohydroxy-Alkoholen jedoch gestrecktere Strukturen wie lineare Ketten beobachtet, die ein beträchtliches Dipolmoment entlang ihres End-zu-End-Vektors aufweisen.

Ursprünglich wurde die Idee von Ring- und Kettenbildung von Dannhauser [160] diskutiert um seine Beobachtungen an einer Reihe von Oktanolen zu erklären. Er analysierte die starke temperaturabhängige Änderung der dielektrischen Relaxationstärke $\Delta\epsilon$ mit Hilfe des Kirkwood-Faktors (Gleichung 2.26). Im Kirkwood Faktor wird die Korrelation in einen Selbstanteil und einen Kreuzkorrelationsanteil aufgeteilt (siehe Gleichung (2.25)). Wenn Kreuzkorrelationen eine Rolle spielen wie in den Kettenstrukturen, erwartet man, dass der Wert des Kirkwood-Faktors g_K größer als eins wird, während er bei Ringstrukturen durch antikorrelierte Dipolmomente kleiner als eins wird. Es wird ein Gleichgewicht zwischen Ketten- und Ringstrukturen bei der Temperatur, bei der g_K von $g_K < 1$ zu $g_K > 1$ wechselt, vermutet. Dieses Verhalten wurde in 5-Methyl-3-Heptanol [160] beobachtet und wurde vor kurzem mit nicht-linearer dielektrischer Spektroskopie untersucht [20, 162]. Die Autoren vermuten hierbei, dass durch die hohe elektrische Feldstärke die Ringstrukturen geöffnet werden können. In diesem Zusammenhang sind auch Beobachtungen von Pawlus et al. [163] in 4-Methyl-3-Heptanol interessant, bei denen der sehr schwache und langsame Debye-Prozess eine deutliche Druckabhängigkeit von Intensität und Relaxationszeit aufweist. Diese Beobachtung ist möglicherweise im Sinne von Öffnen von Ringstrukturen unter erhöhtem Druck zu interpretieren.

Neben Ring- und Kettenstrukturen wird auch das Auftreten von "Brushes" diskutiert. Eine OH-Gruppe ist grundsätzlich in der Lage, mit zwei anderen OH-Gruppen eine Verzweigung zu bilden, die dann eine tetraedrische Symmetrie besitzt. Dies wurde bei-

spielsweise in 1-Propanol mit Computersimulationen untersucht. Die Modellierung der Statistik von Kettenstrukturen unter Einbeziehung von "Brushes"⁵ [161] ergab Hinweise auf diese verzweigten Strukturen. Diese wurden zusätzlich durch Neutronenstreuexperimente gestützt [5].

Die Statistik der einfach und doppelt durch Wasserstoffbrücken-gebundenen Moleküle wurde auch von Bauer et al. [164] untersucht und es wird von einem Übergang im Verhalten vieler Monohydroxy-Alkoholen bei ca. 250 K berichtet. Die Beobachtung ist, dass unterhalb dieser Temperatur ein starker Anstieg in der dielektrischen Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ sowie eine Veränderung der Häufigkeit doppelt Wasserstoffbrücken-gebundener Moleküle zu beobachten ist. Letzteres ergibt sich durch die Untersuchungen mit Nahinfrarotspektroskopie. Hierbei kann das Verhältnis von ungebundenen OH-Gruppen zu doppelbindenden OH-Gruppen bestimmt werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass unterhalb von 250 K die Kettenbildung stark zunimmt. Für mehr Details sei auf die Arbeit von Bauer et al. [164] verwiesen.

Zur Beschreibung der Gesamtrelaxationen in der Zeitdomäne wird folgende Superposition der $\alpha\beta$ -Relaxation (Gleichung (5.7)) mit der Debye-Relaxation verwendet:

$$\Phi(t) = \Delta\epsilon_D e^{-t/\tau_D} + \Delta\epsilon_{\alpha\beta} \Phi_{WW}(t). \quad (5.9)$$

Für Debye-Relaxationen, die sich nicht durch einen einfachen exponentiellen Abfall beschreiben lassen, wird eine KWW-Funktion (Gleichung (4.1)) verwendet, sodass die Breite durch β_{KWW} charakterisiert wird. Die resultierende Suszeptibilitätsdarstellung der Verteilung mit ihren Parametern kann in Abbildung 5.1 (orange) nachvollzogen werden.

5.1.3 Übersicht der untersuchten Alkohole

Die Dynamik verschiedener Monohydroxy-Alkohole unterscheidet sich in der Stärke ihrer Debye-Prozesse, den Abständen der Relaxationszeit von Debye- und α -Prozess, sowie den Relaxationsstärken-Verhältnissen von α -Prozess zu Sekundärrelaxation in der BDS. Für diese Arbeit wurde eine Reihe von Monohydroxy-Alkoholen aus der BDS Literatur [154, 164, 165] identifiziert, die einen interessanten Querschnitt aus bekannten Phänomenen repräsentieren. Von den ausgewählten Monohydroxy-Alkoholen war bisher nur 1-Propanol (1P) in der PCS bereits untersucht worden. Es wurden bisher jedoch keine Korrelationsfunktionen oder Spektren zu diesen Messungen veröffentlicht [154]. Eine Übersicht der Strukturformeln der untersuchten Monohydroxy-Alkohole ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

In der PCS wurden 1-Phenyl-1-Propanol (1P1P), 1-Propanol (1P), 5-Methyl-2-Hexanol (5M2H), 3-Methyl-2-Butanol (3M2B), 4-Methyl-3-Heptanol (4M3H), 2-Ethyl-1-Butanol (2E1B) und 2-Ethyl-1-Hexanol (2E1H) vermessen. Die größte zeitliche Separation von Debye- und α -Prozess ist in der BDS von 2E1H mit bis zu vier Dekaden und 2E1B mit drei Dekaden Zeitdifferenz zu beobachten, während 1P1P laut Literatur keinen Debye-Prozess besitzt [167]. Die dielektrische Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ des Debye-Prozesses

⁵ Verzweigungen der Ketten durch Mehrfachwasserstoffbrücken

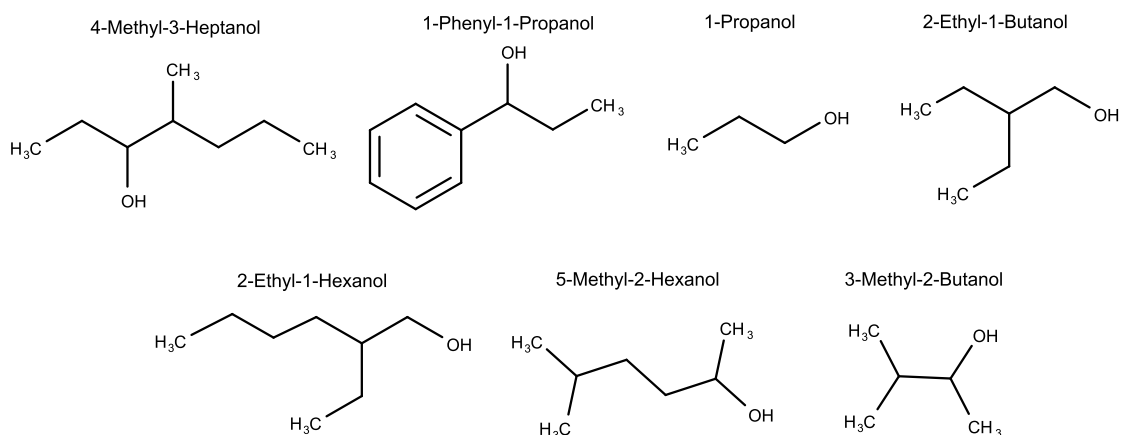


Abbildung 5.2.: Übersicht vermessener Monohydroxy-Alkohole [166].

von 4M3H ist ähnlich groß wie die des α -Prozesses. Während 3M2B die stärkste JG- β -Relaxation zeigt, ist in 2E1B der ausgeprägteste HFW zu beobachten.

Allen gemeinsam ist eine ähnliche Dipolmomentstärke von ca. 1,6 Debye, welche vom permanenten Dipolmoment der COH-Gruppe stammt. Die Polarisierbarkeit unterscheidet sich allerdings deutlich. Die Werte sind in Tabelle 5.1 dargestellt und die Polarisierbarkeit kann außerdem in Abbildung A.1 nachvollzogen werden, wo die zur Polarisierbarkeit zur Verfügung stehende Elektronenhülle dargestellt ist.

	Polarisierbarkeit	xx	yy	zz	Dipolmoment (Debye)
1-Phenyl-Propanol	15,6	18,7	15,5	12,5	1,64
1-Propanol	7,2	6,2	6,5	9,0	1,62
4-Methyl-3-Heptanol	16,6	16,8	18,6	14,5	1,62
5-Methyl-2-Hexanol	14,9	18,4	14,3	12,1	1,66
3-Methyl-2-Butanol	10,8	12,1	11,3	9,1	1,64
2-Ethyl-1-Butanol	12,9	14,0	14,3	10,6	1,61
2-Ethyl-1-Hexanol	17,0	20,3	17,2	13,5	1,62

Tabelle 5.1.: Übersicht über die Polarisierbarkeiten ($\text{\AA}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}$), Hauptachseneinträge des Polarisierbarkeitstensors und permanente Dipolmomente der gemessenen Monohydroxy-Alkohole, berechnet mit Hilfe von [166].

Die Elektronenwolke des Moleküls wird bei einer Polarisation verschoben, wobei für das Beobachten des Drehens der Polarisation eine optische Anisotropie nötig ist. Eine Hauptachse des resultierenden optischen Anisotropietensors liegt bei den meisten untersuchten Molekülen entlang der Alkylkette. Damit wird das Molekül in der Messung im Gegensatz zur BDS als gesamtes Objekt betrachtet. Die optische Anisotropie ist zwar schwach im Sinne bisheriger DDLS Untersuchungen, aber dank der beschriebenen Fortschritte in der vorliegenden Arbeit gut messbar.

Die Übersicht über die Glasübergangstemperaturen befindet sich in Tabelle 5.2. Es sind sowohl kalorimetrische als auch aus Relaxationszeiten bestimmte Glasübergangstemperaturen angegeben, die im Wesentlichen übereinstimmen. Für die Glasübergangstemperaturen der BDS und PCS ist die Temperatur angenommen, bei der eine α -Relaxationszeit von 100 s erreicht ist. Die teilweisen Diskrepanzen in der Temperatur können an einer schlecht bestimmten Absoluttemperatur, einer unterschiedlichen Kühlrate⁶, unterschiedlichem Wassergehalt der Proben, Zusammensetzung der Isomerie und ungenau bestimmten α -Relaxationszeiten liegen. Die Bestimmung der α -Relaxationszeit ist in Monohydroxy-Alkoholen durch den starken Debye-Prozess sehr von der Interpretation des Spektrums abhängig.

	$T_{g,cal}$	$T_{g,\alpha,DS}$	$T_{g,\alpha,PCS}$
1-Phenyl-1-Propanol	-	-	194,6 K
1-Propanol	96 K ^{c)}	97 K ^{c)}	100,7 K
4-Methyl-3-Heptanol	162,2 K ^{a)}	160,8 K ^{a)}	-
5-Methyl-2-Hexanol	152,1 K ^{b)}	149,8 K ^{b)}	156,5 K
3-Methyl-2-Butanol	-	137 K ^{b)}	132,8 K
2-Ethyl-1-Butanol	131,0 K ^{a)}	129,4 K ^{a)}	-
2-Ethyl-1-Hexanol	145,9 K ^{a)}	144,0 K ^{a)}	-

Tabelle 5.2.: Übersicht über die gesammelten Glastemperaturen. Die mit a) gekennzeichneten Glastemperaturen stammen aus Wang et al. [168], diejenigen mit b) aus Bauer et al. [164] und mit c) aus Takahara et al. [169].

Alle betrachteten Substanzen neigen kaum zur Kristallisation, was für die Untersuchungen von großem Vorteil ist. Dennoch sind einige Flüssigkeiten hygroskopisch und binden Wasser. Dieses fällt beim Abkühlen aus und führt zur Bildung von Kristallen und zu Trübung, was durch den Kauf frischer und trockener Substanzen, durch Destillation oder Verwendung von Molekularsieben mit 3 Å Porengröße vermieden werden konnte. Weitere Verunreinigungen wie insbesondere Staub konnten durch Spritzenfilter mit 200 μ m Porendurchmesser beseitigt werden.

Im Folgenden werden die BDS und DDLS Daten von 1P1P, 1P, 5M3H und 3M2B vorgestellt sowie deren Analyse und anschließend die einzelnen Prozesse in einer Übersicht diskutiert. Die Daten für 2E1B, 2E1H und 4M3H aus der PCS und BDS sind im Anhang zu finden, da sie zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vollständig für eine quantitative Analyse vorlagen. Sie werden für qualitative Argumentationen in die Diskussion am Ende des Abschnitts einfließen.

⁶ Unterschiedliche Kühlraten führen zu einem unterschiedlichen Nichtgleichgewichtszustand des Glases.

5.2 1-Phenyl-1-Propanol

Als erster Monohydroxy-Alkohol wird 1P1P vorgestellt. Im Gegensatz zum stark verwandten 1-Phenyl-2-Propanol wird vermutet, dass der typische Debye-Prozess der dielektrischen Spektroskopie an Monohydroxy-Alkoholen in 1P1P nicht vorhanden ist [165]. Dies wird dem Phenylring nahe der OH-Gruppe zugeschrieben, der die Bildung von Wasserstoffbrücken sterisch hindern soll, was in 1-Phenyl-2-Propanol weniger der Fall ist, da der Phenylring hier einen größeren Abstand zur OH-Gruppe besitzt [165, 167]. Die Phenylpropanole sollten sich also als Vergleichssystem zwischen Anwesenheit und Abwesenheit des Debye-Prozesses eignen. Johari and Dannhauser nahmen in einer früheren Veröffentlichung allerdings an, dass es möglicherweise sehr kurze Ketten geben könnte [170]. Später in diesem Kapitel wird die Frage erneut aufgeworfen, ob 1P1P nicht doch kurze transiente Ketten oder Ringe bildet. Ein weiterer Vorteil von 1P1P ist, dass es durch seine vergleichsweise starke optisch anisotrope Polarisierbarkeit gut für die dynamische Lichtstreuung geeignet ist. Die starke depolarisierte Streuung wird durch das π -Elektronensystem der Phenyl-Ringe erzeugt und bietet zunächst die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der Methode an sich zu demonstrieren.

5.2.1 Kamera- und Faser-PCS an 1-Phenyl-1-Propanol

Um die volle Leistungsfähigkeit der PCS zu erreichen und auch im nichtergodischen Bereich messen zu können, wurden an 1P1P in der PCS sowohl Fasermessungen als auch Kameramessungen durchgeführt. Eine Beispielmessung bei einer Temperatur von 191 K ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

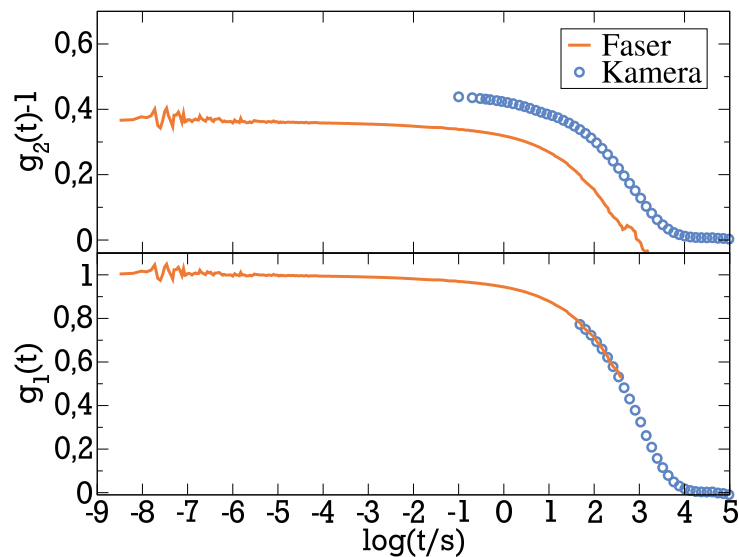


Abbildung 5.3.: Zeigt die Kombination der in der PCS gemessenen Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t) - 1$ der Kamera- (blau) und Faserdetektion (orange), sowie die Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ berechnet mit Hilfe von Gleichung (3.17) an 1P1P bei 191 K.

Die Beispielmessung wurde in der Messzelle aus Messing mit planaren entspiegelten Fenstern (siehe Abbildung 3.10 c)) und mit Abbildungsoptik aufgenommen. Im oberen Teil von Abbildung 5.3 ist die Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ in einer Fasermessung (schwarz) und in einer Kameramessung (blau) dargestellt. Die Kameramessung wurde mit einer Belichtungszeit von 0,1 s durchgeführt und hat durch die Verwendung der Linse vor dem Detektor nahezu keinen Offset. Die Linse führt zu einer ausreichenden räumlichen Selektion, sodass kaum Licht von außerhalb des Streuvolumens eingefangen wird (siehe auch Abschnitt 3.3). Mithilfe von Gleichung (3.17) kann aus beiden Intensitätskorrelationsfunktionen $g_2(t)$ die entsprechende Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ berechnet werden, wobei für Kamera- und Fasermessung jeweils unterschiedliche Kohärenzflächenfaktoren Λ verwendet werden müssen. Kohärenzflächenfaktoren können durch Messung einer Probe aus verdünnten Kolloiden bestimmt werden, da letztere weder mikroskopische Dynamik aufweisen, noch im Grenzfall heterodyner Streuung behandelt werden müssen. Beide Funktionen werden so beschnitten, dass die fehlende Statistik der Fasermessung bei langen Messzeiten und die belichtungszeitabhängige Verfälschung (siehe Kapitel 3.3.3) der Kameramessung bei kurzen Messzeiten unberücksichtigt bleiben. Der Übergang der Datensätze muss ausreichend glatt sein, damit später keinerlei Artefakte in der Fouriertransformation entstehen.

5.2.2 PCS Messung an 1-Phenyl-1-Propanol

Es wurden PCS Messungen an 1P1P im Temperaturbereich von 239 K bis 182 K und im Zeitfenster von $10^{-9} - 10^5$ s durchgeführt. Die normalisierten Feldkorrelationsfunktionen $g_1(t)$ wurden mit Gleichung (3.17) aus der Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ berechnet und sind im oberen Teil von Abbildung 5.4 zu sehen.

Die abgebildeten Messungen wurden in der runden Kupferzelle durchgeführt, die in Abbildung 3.10 b) zu sehen ist. Die Messungen wurden bei einer Laserleistung von 100 mW mit einer Zählrate von ca. 8 bis 9 kHz in *VH*-Geometrie aufgenommen. Es wurde eine mikroskopische Dynamik von $\lambda = 0,1$ abgeschätzt. Die genaue mikroskopische Dynamik hätte auch aus TFPI Messungen (siehe Abschnitt 2.2) bestimmt werden können. Allerdings ist die Unsicherheit grundsätzlich hoch, da in der Messung detektionsseitig ein schmalbandiger optischer Filter verwendet wurde, der die Amplitude der schnellen Dynamik beeinflusst.

Im unteren Teil von Abbildung 5.4 ist die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ dargestellt, die aus der Feldkorrelationsfunktion durch eine Fouriertransformation erhalten wurde (siehe Gleichung (2.5)). Dies hat nicht nur den Vorteil, dass die Daten in dieser Form besser mit der dielektrischen Spektroskopie verglichen werden können, sondern auch, dass die Sekundärrelaxation besser sichtbar wird. In der Korrelationsfunktion kann diese kaum erkannt werden. Außerdem kann so in der verallgemeinerten Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ in Abbildung 5.4 unten beobachtet werden, wie der α -Prozess mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen wandert und eine Hochfrequenzflanke am α -Prozess entsteht. Der HFW geht in eine weitere sekundäre Relaxation über, die in der vorliegenden Arbeit als γ -Relaxation bezeichnet wird.

Um den γ -Prozess besser verfolgen zu können, ist es sinnvoll, die PCS Messungen mit TFPI Messungen zu kombinieren. Diese TFPI Messungen wurden von Florian

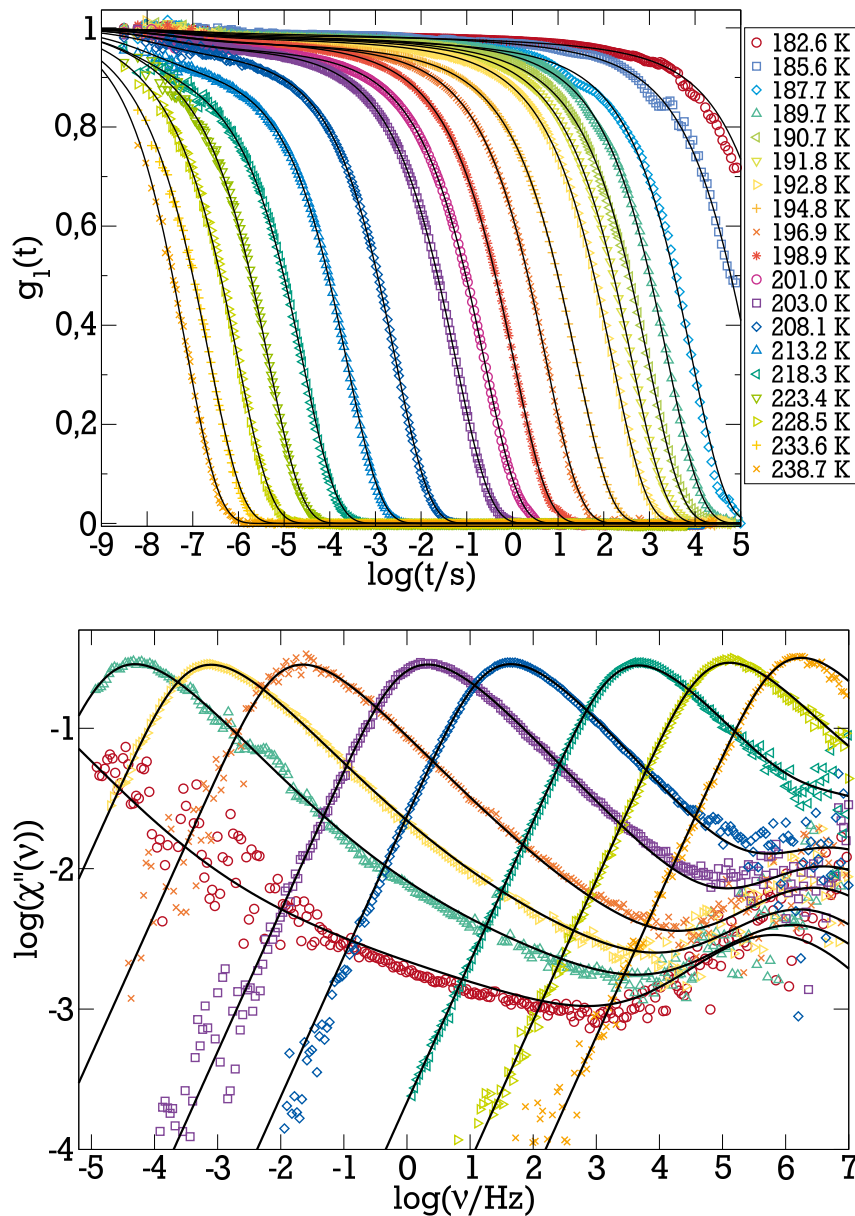


Abbildung 5.4.: Obere Abbildung zeigt normalisierte PCS Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$, mit Anpassung durch Funktionen wie in Abschnitt 5.8 beschrieben, im Temperaturbereich von 239 K bis 182 K. Untere Abbildung zeigt die fouriertransformierte Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$.

Pabst durchgeführt und sind zusammen mit den PCS Daten in einer verallgemeinerten Suszeptibilitätsdarstellung im Frequenzbereich zwischen 10^9 Hz bis 10^{13} Hz in Abbildung 5.5 zu sehen. Die TFPI Daten zeigen den Ansatz der γ -Relaxation bei hohen Frequenzen. Um die Spektren aus PCS und TFPI gemeinsam zu normieren, wurde der γ -Prozess zwischen den Methoden teilweise extrapoliert.

Die weitere Analyse und Diskussion der 1P1P-Messungen in PCS und BDS soll im Kontext der Analyse der anderen Monohydroxy-Alkohole geschehen und wird deshalb erst in Abschnitt 5.8 durchgeführt.

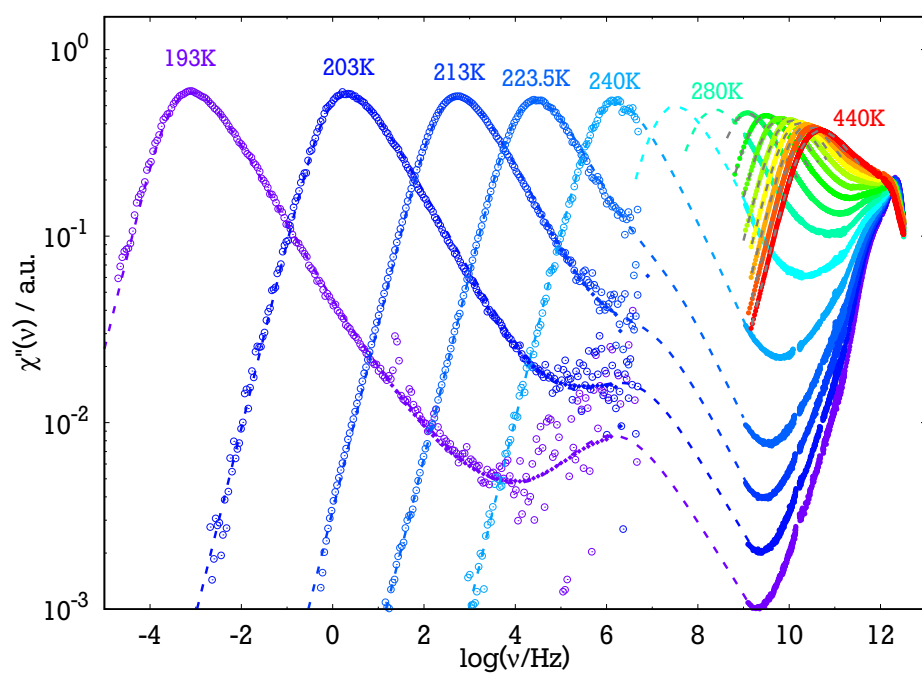


Abbildung 5.5.: Verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi''(\nu)$ von 1P1P mit kombinierten Datensätzen aus PCS und TFP im Temperaturbereich von 193 K bis 440 K. Geschlossene Symbole zeigen skalierte BDS-Daten als "guide for the eye" an Stellen, an denen die PCS-Daten stark rauschen.

5.3 1-Propanol

1P ist ein typischer primärer Monohydroxy-Alkohol und der einzige primäre Alkohol ohne Seitengruppen, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Er besitzt die kleinste optische Anisotropie der untersuchten Systeme, was in der PCS zu einem sehr schwachen Signal führt. 1P ist eine der kürzesten Kohlenwasserstoffketten, welche noch gut unterkühlbar sind und kaum kristallisieren. Im Gegensatz zu 1P1P zeigt 1P in der BDS einen deutlichen Debye-Prozess und an Stelle eines schwachen HFW einen deutlichen JG- β -Prozess. 1P gehört zu den äußerst vielfältig untersuchten Monohydroxy-Alkoholen: Er wurde bereits in dielektrischer Spektroskopie [7, 120, 133, 154, 171–173], Lichtstreuung [7, 154], Solvationsdynamik [174, 175], NMR [176], Nahinfrarotspektroskopie [173], Röntgenstreuung [177–179], Neutronenstreuung [5, 173] und mit MD Simulationen [161] untersucht. Während Wendt et al. [174] 1P in der Solvationsdynamik, eine Art lokale dielektrische Spektroskopie, als Überlagerung eines verbreiterten Debye- und eines α -Prozesses interpretieren, kommen neuere Messungen von Weigel et al. [175] zu dem Schluss, dass die Solvationsdynamik die α - und β -Relaxation von 1P misst, und dass die lokale dielektrische Methode interessanterweise keinen auflösbaren Debye-Prozess sieht. Die Kombination von Neutronenstreuung und Simulationen ermöglicht Sillrén et al. [5] die Überprüfung eines erweiterten Modells für Kettenstatistik, dem Anderson-Schulz-Flory-Modell. Erweitert wurde das Modell um den Einfluss, den Sauerstoff mit Doppelwasserstoffbrückenbindung auf die Statistik der verschiedenen Kettenstrukturen hat (Brushes) [161]. Unter Verwendung von "Empirical Potential Structure Refinement" war es möglich, durch Analyse des Prepeaks in der Neutronenstreuung von 1P im Temperaturbereich zwischen 293 K und 155 K eine mit sinkender Temperatur ansteigende durchschnittliche Clustergröße von 3 auf 7 Wasserstoffbrücken zu beobachten.

5.3.1 BDS an 1-Propanol

In Abbildung 5.6 ist die Polarisationsantwort von Zeitdomänenmessungen (siehe Abschnitt 2.3) von 1P zu sehen. Ähnliche Messungen wurden von Schiener et al. [171] durchgeführt.

Gemessen wurden jeweils die Entladung des Probenkondensators zwischen 116 K und 197 K. Da die Spektren vom Debye-Prozess dominiert werden sind große Teile des Abfalls gut durch eine Exponentialfunktion beschreibbar und der Debye-Prozess kann bis zu sehr langen Zeiten verfolgt werden. Die Gesamtanalyse dabei wird besser in der Frequenzdomäne ausgeführt, wo auch die schnelle Dynamik des α und β -Prozesses aufzulösen ist.

Der kombinierte Datensatz aus dielektrischen Zeit- und Frequenzdomänenmessungen ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Es wurden die Frequenzdomänenmessungen von Kudlik et al. [120, 180]⁷ mit eigenen Zeitdomänenmessungen kombiniert (siehe Abschnitt 2.3). Die Daten können gut durch eine Superposition von drei Prozessen im Frequenzbereich zwischen 10^{-6} Hz bis 10^{10} Hz beschrieben werden. Der α -Prozess wird durch die bereits

⁷ Die Daten wurden freundlicherweise von Herrn Rössler zur Verfügung gestellt.

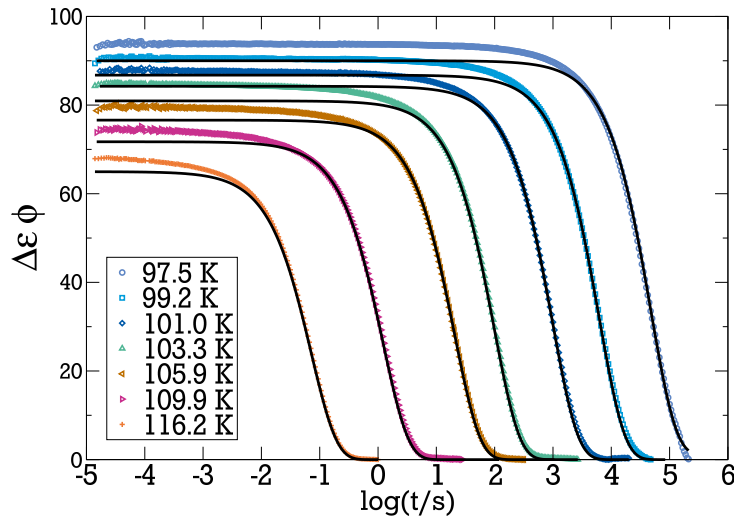


Abbildung 5.6.: Dielektrische Zeitdomänenmessung von 1-Propanol mit der Beschreibung der starken Debye-Relaxation durch eine Exponentialfunktion. Abweichungen sind auf α - und Sekundärrelaxationen zurückzuführen.

eingeführte Verteilung (5.5) beschrieben und für den β -Prozess wird die Verteilung (5.6) genutzt. Es wird wie zuvor der WW-Ansatz (Gleichung (5.7)) genutzt um α - und β -Prozess zu vereinen. Der Debye-Prozess wird in diesem Fall durch eine exponentielle Funktion beschrieben. In der Zeitdomäne ergibt sich folglich:

$$\Phi(t) = \Delta\epsilon_D e^{-(t/\tau_D)} + \Delta\epsilon_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha,\beta}(t) \quad (5.10)$$

mit $\Phi_{\alpha,\beta}(t)$ gemäß Gleichung (5.7). Für den α -Prozess werden die Parameter $\beta = 0,5$ und $\alpha = 2$ verwendet, was zu einer Niederfrequenzflanke mit einem Potenzgesetz mit Exponenten eins führt. Der β -Prozess wird als symmetrisch mit dem Parameter $b = 1$ und einer temperaturabhängigen Breite $a = \zeta \cdot T$, mit einem global bei tiefen Temperaturen bestimmten ζ , beschrieben. Hierdurch wird der β -Prozess als ein thermisch aktivierter Prozess behandelt, wie er aus einer temperaturunabhängigen Verteilung von Aktivierungsenergien resultieren würde. Dieses Modell ist unterhalb von T_g gut anwendbar, wo die Struktur nicht mehr relaxiert und sich nur noch die β -Relaxation im Zeitfenster befindet.

Die Zeitkonstanten τ von α -, β - und Debye-Prozess der dielektrischen Messung sind in Abbildung 5.9 mit Dreiecken dargestellt. Diese stimmen gut mit den Literaturdaten von Hansen et al. [154] und Kudlik et al. [120, 133, 172] überein. Die Temperaturabhängigkeit des α - und Debye-Prozesses kann gut mit der VFT-Gleichung (5.3) beschrieben werden. Durch die Zeitdomänenmessung ist es nun auch möglich unterhalb von T_g die Zeitkonstante für den Debye-Prozess zu bestimmen und das Zusammenlaufen ("merging") von α - und Debye-Prozess zu beobachten. Das Zusammenlaufen der Zeitkonstanten wurde bereits als Charakteristikum vieler Monohydroxy-Alkohole beobachtet [164].

Für den β -Prozess wird unterhalb von T_g eine Arrhenius-Funktion nach Gleichung (5.2) mit Aktivierungsenergie $\Delta E_A/k_B = 2500$ K beobachtet, welche bei höheren Temperaturen in eine stärkere Temperaturabhängigkeit übergeht. Dies entspricht ungefähr

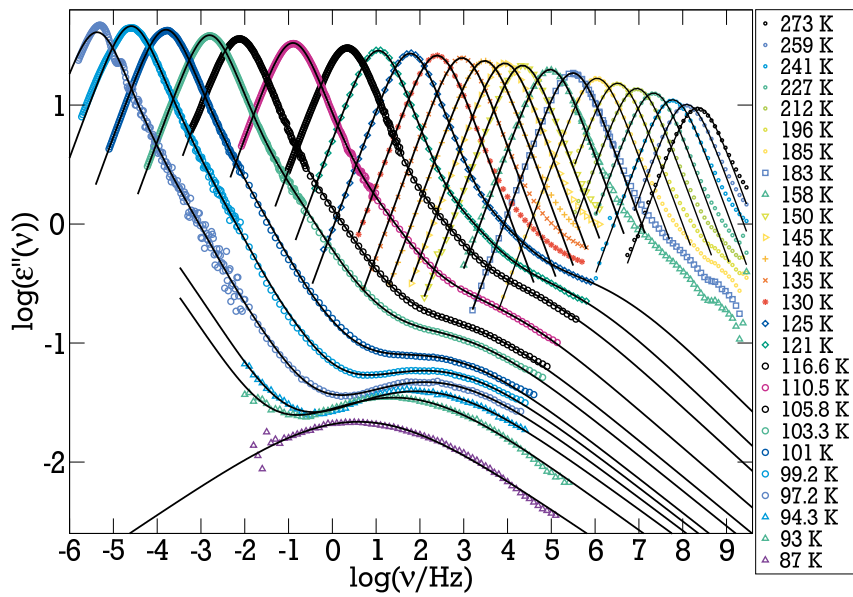


Abbildung 5.7.: Dielektrische Frequenzdomänenmessung von Kudlik et al. [120, 180] kombiniert mit fouriertransformierten Zeitdomänenmessungen von 1-Propanol mit Anpassungen der Debye-, α - und β -Relaxationen, bei Temperaturen zwischen 273 K und 87 K.

$\Delta E_A/k_B \approx 24,7 T_g$. Der als symmetrisch ($b = 1$) beschriebene β -Prozess kann mit einer temperaturunabhängigen Verteilung von Aktivierungsenergien beschrieben werden, sodass für die Breite $a = \zeta \cdot T$ mit $\zeta = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ für die BDS gilt. Die Formanalyse der BDS Daten ist in Abbildung 5.10 mit vollen und offenen orangen Rauten dargestellt. Gefüllte Symbole zeigen hierbei die für jede Temperatur individuell angepassten Parameter und offene Symbole global angepasste oder extrapolierte Parameter.

5.3.2 PCS an 1-Propanol

In Abbildung 5.8 sind ausgewählte elektrische Feldkorrelationsfunktionen $g_1(t)$ von 1P aus der PCS zwischen 127 K und 99 K zu sehen. Die Daten stammen aus zwei Messreihen von 126,9 K bis 112,7 K bei einer Laserleistung von 700 mW und von 106,8 K bis 99 K mit einer Laserleistung von 500 mW. Bei einer Laserleistung von 500 mW resultiert bei 125 K eine VH -Zählrate von ca. 1,5 bis 2,4 kHz. Für die Messung bei 99 K musste leicht aufgeheizt und erneut abgekühlt werden, da das glasig erstarrte 1P gerissen war. Die Risse konnten so erfolgreich ausgeheilt und die Probe vermessen werden. Gewonnen wurden diese Daten in der Messingzelle mit planaren entspiegelten Fenstern (siehe Abbildung 3.10 c). Diese wurde als Referenz mit PT100 direkt im Probenvolumen eingebaut und kalibriert (siehe auch Abschnitt 2.4). Die Kühlung wurde mit gasförmigem Helium durchgeführt. Die im Heber verbaute Aktivkohle erzeugt unterhalb von 20 K ein sehr gutes Isolationsvakuum. Durch das Helium war es möglich, unterhalb von 110 K zu messen, was mit Stickstoffgas derzeit nicht möglich ist, da flüssiger Stickstoff zu starken Vibrationen und Temperaturschwankungen führt wie bereits in 3.5.5 diskutiert

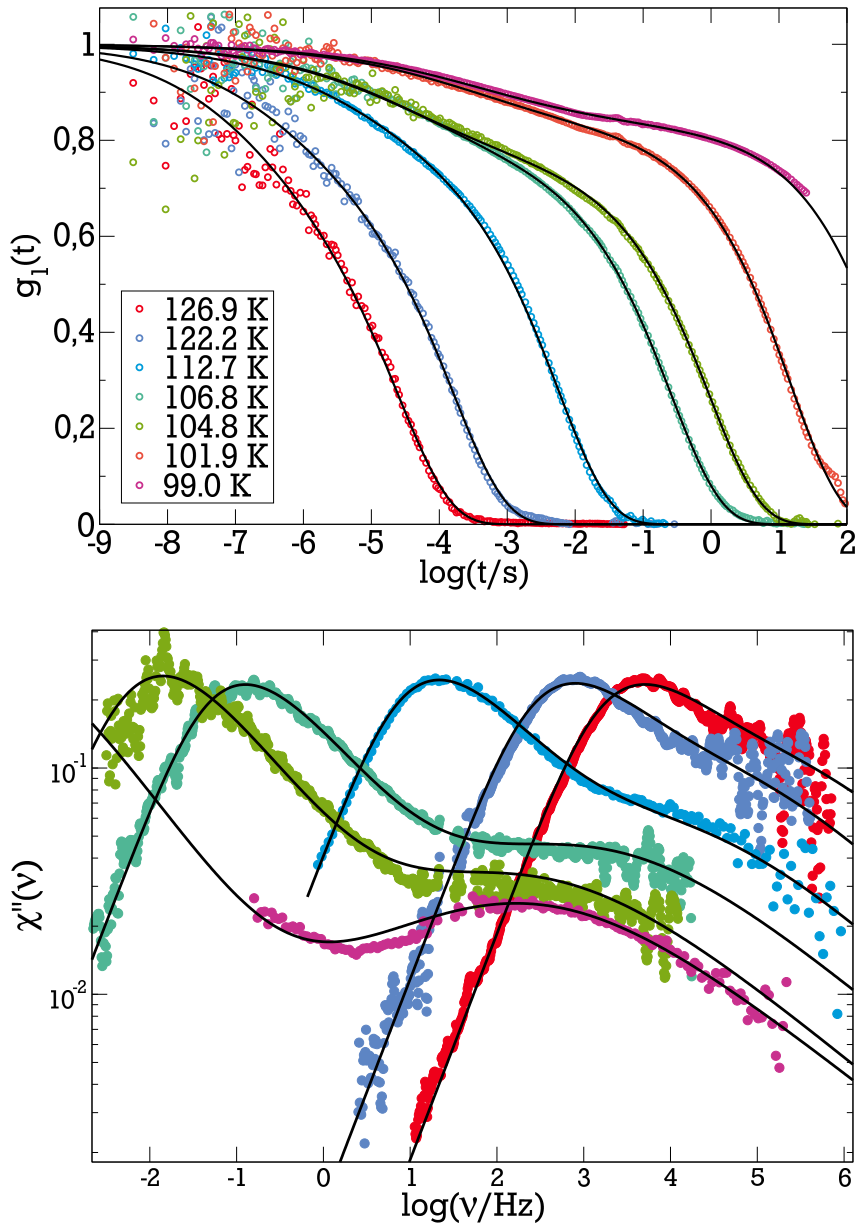


Abbildung 5.8.: Die obere Abbildung zeigt normalisierte elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ mit Anpassungen der α - und β -Relaxation (durchgezogene Linien). Die untere Abbildung zeigt Fouriertransformationen der mit PCS gemessenen elektrischen Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ mit Anpassung der α - und β -Relaxation (durchgezogene Linien).

wurde. Die Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ wurde mit Gleichung (3.17) bestimmt. Die mikroskopische Dynamik wurde in diesem Fall auf $\lambda - 1 = 0,2$ abgeschätzt, wobei die Abschätzung zu einer Unsicherheit der Korrelationszeit τ um einen Faktor zwei führt. Der angenommene Wert von $\lambda = 0,2$ ist ein typischer Wert für die mikroskopische Dynamik, welche normalerweise in der DDLS beobachtet wird [53]. In Abbildung 5.8 (oben) sind zwei Korrelationsabfälle im zugänglichen Zeitfenster zu sehen, die sich mit sinkender Temperatur weiter voneinander trennen. Die angepassten Funktionen basie-

ren, bis auf den additiven Anteil des Debye-Prozesses, auf dem gleichen Modell wie die BDS-Daten.

In Abbildung 5.8 (unten) sind die zugehörigen Fouriertransformationen von $g_1(t)$ dargestellt. Hier ist neben der α -Relaxation der β -Prozess sehr gut in den Daten zu erkennen (ähnlich wie in den BDS Daten in Abbildung 5.7). Bei niedrigen Frequenzen ist die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi''(t) \propto \omega$ wie erwartet. Auf der Niederfrequenzseite des α -Prozesses ist kein Debye-Prozess aufzulösen, während in der Zeitdomäne anstelle eines weiteren kleinen Abfalls ein Plateau zu sehen ist.

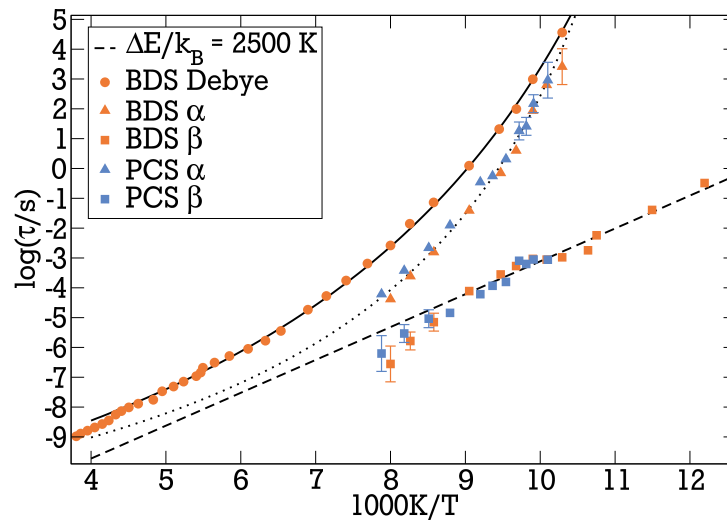


Abbildung 5.9.: Arrheniusdarstellung von 1-Propanol mit BDS Daten (orange) und PCS Daten (blau). Die τ_D und τ_α Zeitkonstanten wurden angepasst mit Vogel-Fulcher-Tammann Gleichungen und der JG- β -Prozess wird gut beschrieben durch eine Arrhenius Gleichung mit einer Aktivierungsenergie von $2500 \text{ K} \cdot k_B$. Wenn nicht explizit angegeben, sind die Unsicherheiten kleiner als die Symbole.

Die Zeitkonstanten der PCS für den α - und β -Prozess sind als blaue Symbole zu den Zeitkonstanten der BDS in Abbildung 5.9 hinzugefügt. Sowohl die α - als auch die β -Prozess-Zeitkonstanten aus der PCS stimmen erstaunlich gut mit den in der BDS ermittelten Werten überein. Es gelten für die Zeitkonstanten in der PCS die gleichen Arrhenius- und VFT-Funktionen wie für die jeweiligen in der BDS.

Die Formparameter des α - und β -Prozesses sind in Abbildung 5.10 für PCS und BDS zusammengestellt. Gefüllte Symbole zeigen hierbei die für jede Temperatur individuell angepassten Parameter und offene Symbole die global angepassten oder extrapolierten Parameter. Das Stärkeverhältnis zwischen α - und β -Prozess ist mit dem Parameter $k(T)$ quantifiziert (in Gleichung 5.7) und zeigt für PCS und BDS den für den JG- β -Prozess typischen Abfall der Relaxationsstärke bei Annäherung an T_g . Die genaue Bestimmung des Verhältnisses ist in der BDS durch den starken Debye-Prozess besonders schwierig, da der Debye-Prozess den α -Prozess mit seiner großen Relaxationsstärke verdeckt. Weiter trennen sich α - und β -Prozess erst bei Temperaturen $T < 100 \text{ K}$ deutlich. Erst ab dieser Temperatur kann ohne weitere Annahmen die genaue Form bestimmt wer-

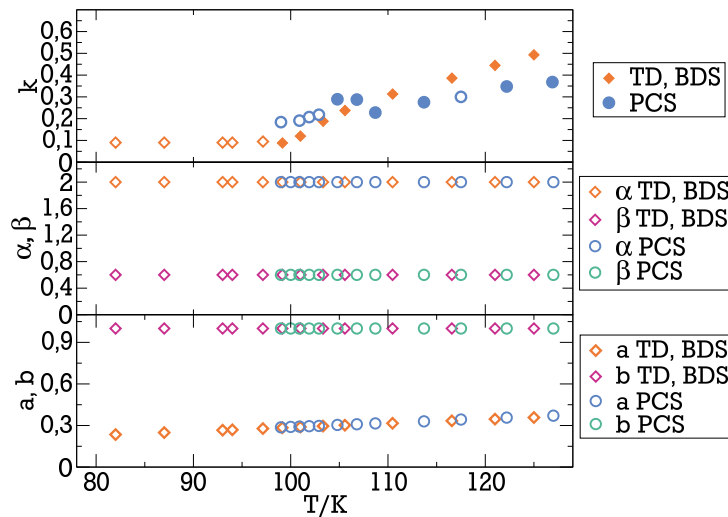


Abbildung 5.10.: Modellparameter für α - und β -Prozess von 1-Propanol für die analysierten BDS (Rauten) und PCS (Kreise) Messungen. Offene Symbole repräsentieren Parameter, die in einer globalen Anpassung erhalten wurden. Volle Symbole: Parameter wurden individuell für jede Temperatur angepasst.

den. Bei tiefen Temperaturen wird in der PCS die Datenlage zusätzlich durch Artefakte⁸ im Sekundenbereich erschwert. Trotz allem ist der Abfall von $k(T)$ in PCS und BDS vergleichbar.

Weiter stimmen die Formparameter von BDS und PCS für α - und β -Prozess überein und werden bei der Modellierung als konstant betrachtet (dargestellt durch die offenen Symbole in Abbildung 5.10). Die Breite wurde in der PCS sowie in der BDS bei tiefen Temperaturen zu $a = \zeta \cdot T$ mit $\zeta = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ bestimmt und führte voneinander unabhängig zu fast identischen Ergebnissen.

⁸ Dieses Artefakt ist inzwischen auf ein Minimum reduziert. Es resultierte wahrscheinlich aus kleinen Intensitäts- und Frequenzschwankungen des Lasers, die mit den bisher zu Verfügung stehenden Mitteln nicht weiter reduziert werden konnten. (Siehe auch Abschnitt 3.5.6).

5.4 5-Methyl-2-Hexanol

Bisher wurden zwei primäre Alkohole untersucht, die sich darin unterscheiden, dass in einem der Fälle ein Phenylring zusätzliche sterische Hinderungen gegen Kettenbildung darstellt. Sterische Hinderung könnte auch bei sekundären Alkoholen eine Rolle dabei spielen Kettenbildung zu hindern, da hier die OH-Gruppe in der Alkylgruppe eingerückt ist und sich nicht am Ende des Moleküls befindet. Dies führt hier zu einer stärkeren geometrischen Einschränkung in den Bindungswinkeln für die Wasserstoffbrücken als beispielsweise in 1P. 5M2H besteht aus einer fünf Elemente langen Kohlenwasserstoffkette mit einer zusätzlichen Methylgruppe an fünfter Position und einer OH-Gruppe an der zweiten Stelle. 5M2H wurde bereits von Bauer et al. [164] und Kalinovskaya und Vij [19] in der dielektrischen Spektroskopie sowie in der NMR und Nahinfrarotspektroskopie vermessen. Trotz der zusätzlichen Methylgruppe und der eingerückten OH-Gruppe zeigt sich, dass die dielektrischen Spektren von 1P und 5M2H erstaunlich ähnlich sind.

5.4.1 BDS an 5-Methyl-2-Hexanol

In Abbildung 5.11 sind die dielektrischen Spektren von 5M2H im Temperaturbereich zwischen 105 K und 240 K mit Anpassung der Debye-, α - und β -Relaxation zu sehen.

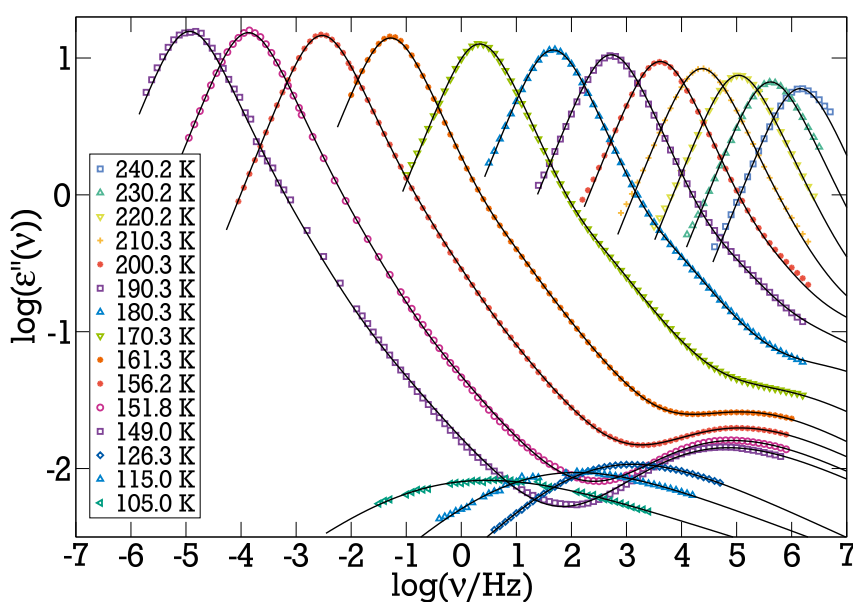


Abbildung 5.11.: Dielektrische Spektren von 5-Methyl-2-Hexanol mit Anpassung der Debye-, α - und β -Relaxation.

Die Daten wurden im Rahmen der Proposal-Arbeit von Andreas Helbling [181] aufgenommen, wie in Abschnitt 5.8 und 2.3 beschrieben. Sie stimmen sehr gut mit den Spektren von Bauer et al. [164] überein. Die Daten wurden mit dem gleichen Modell wie die Daten von 1P angepasst, um weiterhin eine möglichst aussagekräftige Beschreibung der Daten zu erhalten, die einen Vergleich der verschiedenen Monohydroxy-Alkohole

ermöglicht. Die Form des α -Prozesses konnte wieder mit Konstanten Parametern $\alpha = 2$ und $\beta = 0,6$ beschrieben werden. Um die Form der α -Relaxation anzupassen, wurde in einem kleinen Temperaturbereich, in dem dies möglich war, der β -Parameter als freier Parameter behandelt. Dies widerspricht der in der Literatur ausgeführten Beobachtung, dass sich die Form des α -Prozesses im gesamten Temperaturbereich nicht ändert [2, 13, 14]. Jedoch sind in der Nähe von T_g häufig komplexe Formen von Sekundärrelaxationen zu beobachten und so kann es sein, dass diese Parameter β und damit die Hochfrequenzflanke des α -Prozesses beeinflussen. Es bleibt also die Frage offen, ob sich tatsächlich die Form der α -Relaxation ändert oder eine komplexe Sekundärrelaxation zum Vorschein kommt. Die Anpassung des β -Prozesses in 5M2H ist stark asymmetrisch mit Parameter $b = 0,4$. Die Breite wurde im zugänglichen Bereich frei angepasst. Die BDS Zeitkonstanten τ_{BDS} der Prozesse sind in Abbildung 5.13 und die Parameter der relativen Stärke der α - und β -Relaxation $k(T)$ sowie die Breitenparameter der Prozesse in Abbildung 5.14 dargestellt.

5.4.2 PCS an 5-Methyl-2-Hexanol

In Abbildung 5.12 (oben) sind die normierten elektrischen Feldkorrelationsfunktionen $g_1(t)$ von 5M2H, gemessen in der PCS im Temperaturbereich von 192,3 K bis 126,4 K, zu sehen. Für die Anpassung wurde das selbe Modell wie für die BDS, bestehend aus der Debye-, α - und β -Relaxation (Linien) verwendet. Die untere Abbildung 5.12 zeigt die Fouriertransformierten der im oberen Teil abgebildeten elektrischen Feldkorrelationsfunktionen $g_1(t)$ und die dazugehörigen Anpassungen.

Messungen wurden sowohl in der Messingzelle mit planaren entspiegelten Fenstern (siehe Abbildung 3.10 c)) als auch der runden Kupferzelle (Abbildung 3.10 b)) durchgeführt. In beiden Zellen wurde der Laser mit 700 mW betrieben, was zu Zählraten in VH-Geometrie von ca. 4-6 kHz und zu identischen Korrelationsabfällen führte. Die abgebildeten und ausgewerteten Messungen wurden in der runden Kupferzelle durchgeführt. Während der Messungen wurde der Strahlteiler in der Faseroptik beschädigt und repariert, was den Geometriefaktor während der dargestellten Messungen von ca. $\Lambda = 0,95$ auf $\Lambda = 0,9$ reduzierte und bei der Berechnung von $g_1(t)$ zu berücksichtigen war.

In Abbildung 5.13 sind die Relaxationszeitkonstanten von 5M2H in einer Arrhenius-Darstellung aus der dielektrischen Spektroskopie (orange) und der PCS (blau) dargestellt. Die τ_D und τ_α Daten wurden mit Vogel-Fulcher-Tammann Gleichungen angepasst und der β -Prozess wird gut mit einer Arrhenius Gleichung mit Aktivierungsenergie von $3170 \text{ K} \cdot k_B$ beschrieben, was ca. $\Delta E_A/k_B \approx 21 T_g$ entspricht.

In Abbildung 5.14 sind die Modellparameter von 5M2H für Debye-, α - und β -Prozess der Analyse der BDS- (orange) und PCS-Spektren (blau) dargestellt. Wenn nicht anders angegeben, sind die Unsicherheiten frei angepasster Parameter kleiner als die Symbolgrößen.

Der β -Prozess nimmt in der Nähe von T_g stark an Intensität ab, was an einem Absinken von $k(T)$ sowohl für die PCS als auch für die BDS zu beobachten ist. Dies wird weiter in der Diskussion in Abschnitt 5.6.2 behandelt. Auch der β Parameter des α -Prozesses folgt der selben Temperaturabhängigkeit in der Nähe von T_g . Die Breite des β -Prozesses wurde in der PCS aus den BDS-Daten extrapoliert.

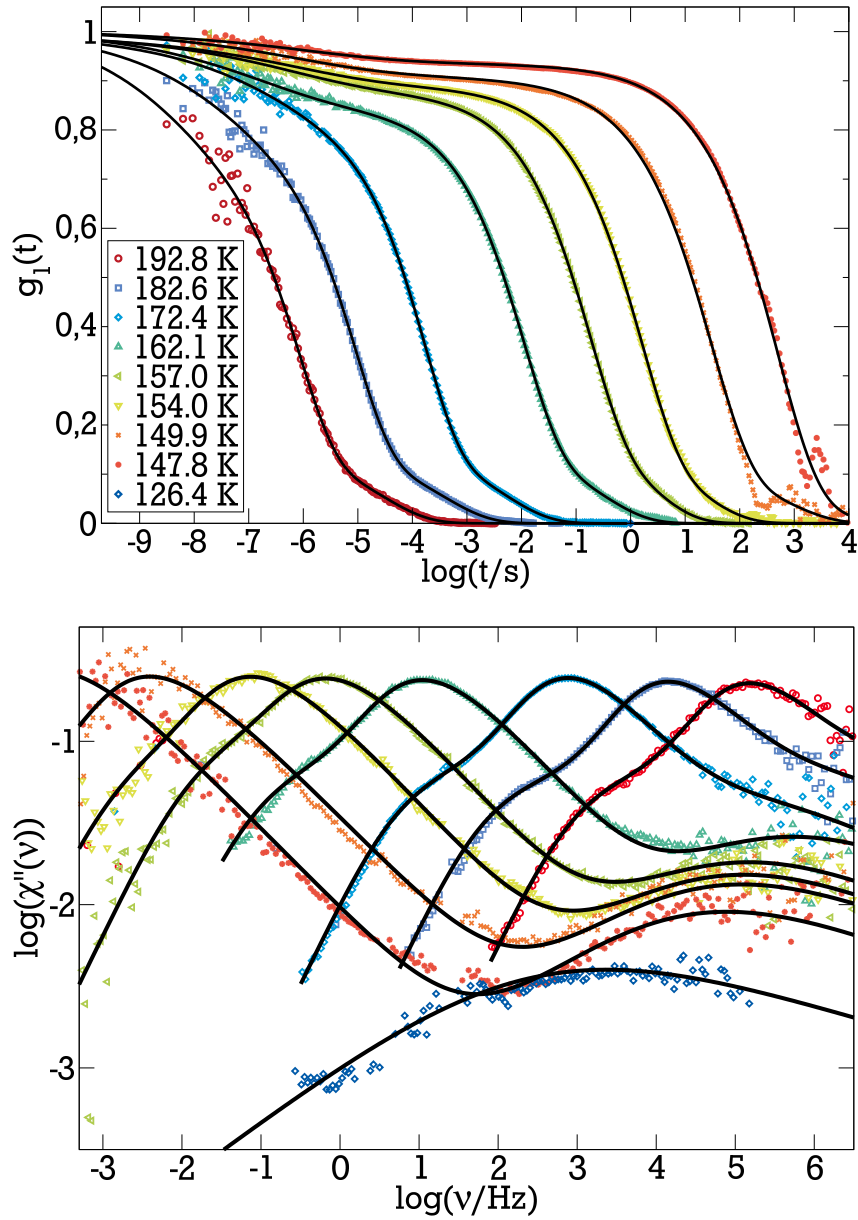


Abbildung 5.12.: Die obere Abbildung zeigt die normalisierte elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$, gemessen in der PCS mit Anpassungen der Debye-, α - und β -Relaxation (Linien). Die untere Abbildung zeigt die fouriertransformierten Funktionen und Daten der oberen Abbildung.

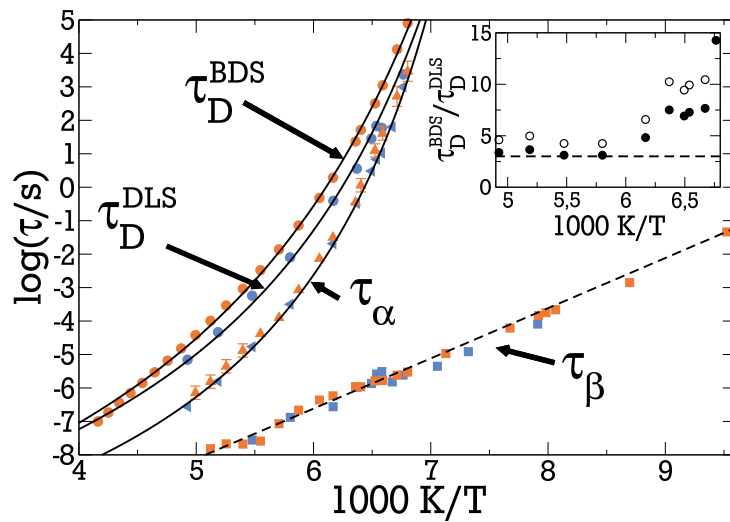


Abbildung 5.13.: Arrhenius Darstellung der Relaxationszeiten von 5M2H aus der dielektrischen Spektroskopie (orange) und den PCS Daten (blau). τ_D - und τ_α -Daten wurden mit Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichungen angepasst. Der β -Prozess wird gut durch eine Arrhenius-Gleichung mit Aktivierungsenergie von $3170 \text{ K} \cdot k_B$ beschrieben. Die innere Abbildung zeigt das Verhältnis der τ_D von BDS und PCS (schwarze Kreise) sowie das Verhältnis zu den logarithmisch gemittelten τ_D (ungefüllte Symbole) der Lichtstreuung.

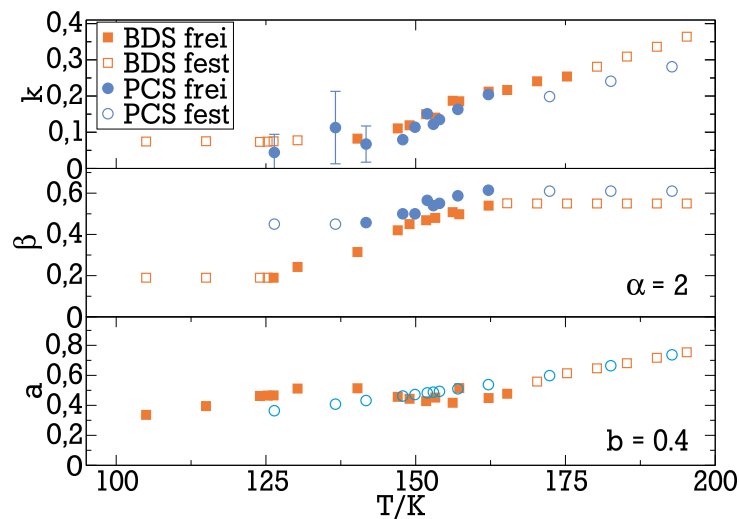


Abbildung 5.14.: Modellparameter von 5M2H für Debye-, α - und β -Prozess der Analyse der BDS (orange) und PCS (blau). Offene Symbole zeigen global angepasste Parameter. Gefüllte Symbole zeigen Parameter, die individuell für jede Temperatur einzeln angepasst wurden. Wenn nicht anders angegeben, sind die Unsicherheiten frei angepasster Parameter kleiner als die Symbolgrößen.

5.5 3-Methyl-2-Butanol

Die Besonderheit von 3M2B ist seine extrem starke β -Relaxation, die (in diesem System) ähnlich stark ist wie die α -Relaxation. 3M2B wurde ebenfalls von Bauer et al. [164] mit BDS und mit Nahinfrarotspektroskopie vermessen, jedoch bisher noch nicht mit PCS. Der α - und der Debye-Prozess sind mit ca. zwei Dekaden in der BDS gut getrennt und haben auch eine für Monohydroxy-Alkohole übliche Relaxationsstärke.

5.5.1 BDS an 3-Methyl-2-Butanol

In der BDS wurden drei Messreihen an 3M2B durchgeführt, wobei die dritte im Temperaturbereich von 116 K bis 178 K in Abbildung 5.15 mit angepassten Kurven dargestellt ist. Für alle Messungen wurde der in Abschnitt 2.3 beschriebene Alpha-N Analyzer verwendet.

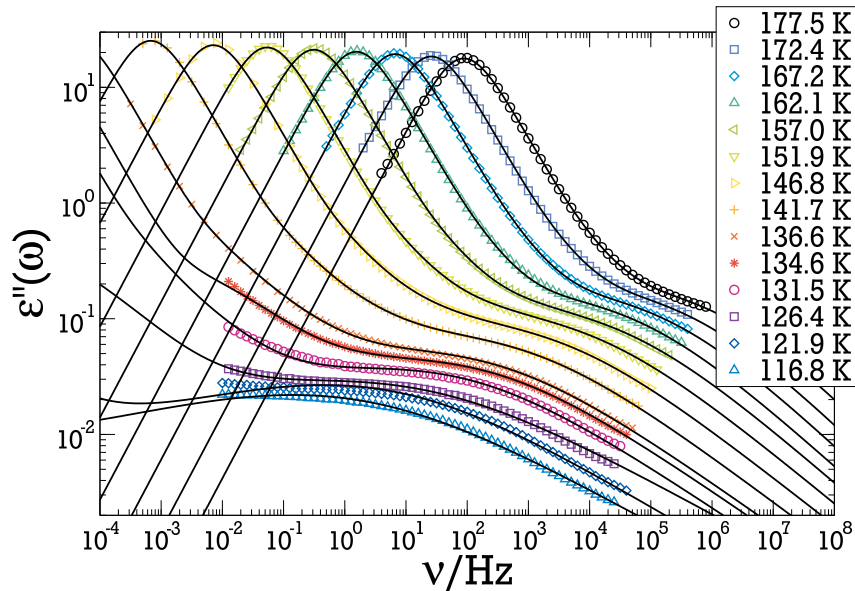


Abbildung 5.15.: Dielektrische Spektren von 3-Methyl-2-Butanol mit Anpassung von Debye-, α - und β -Prozess.

Während für alle Messungen α - und Debye-Prozesse untereinander sowie mit den Literaturdaten übereinstimmen, treten Unterschiede in der β -Relaxation auf. Die Ursache hierfür konnte bisher nicht identifiziert werden. Möglich sind Unterschiede in der stereoisomeren Zusammensetzung, in den genutzten Kühlraten oder im Wassergehalt der Präparationen. Die Anpassung des Debye-Prozesses ist bei dieser Substanz äußerst schwierig, da dessen Breite kaum zu bestimmen ist. Dies liegt daran, dass der Debye-Prozess kaum vom α -Prozess getrennt ist. Letzterer ist selbst wiederum kaum trennbar von der β -Relaxation. Um die Situation in den Griff zu bekommen sind einige Annahmen notwendig: Durch die Kombination aus BDS und PCS können die Prozesse besser getrennt werden. Die Formparameter aus der PCS werden wieder für die α - und Sekundärrelaxation verwendet, lediglich die Debye-Prozessparameter der Stärke, Position

und Breite sind frei gelassen. Da die Zeitkonstanten der Prozesse stärker getrennt als z.B. in 1P1P erscheinen, kann nicht nur der normierende Stärkenparameter der Sekundärrelaxation frei gelassen werden, sondern auch die beiden Relaxationszeiten τ_β und τ_α . Die in der BDS genutzten Parameter sind in Abbildung 5.18 und die Zeitkonstanten in Abbildung 5.17 (orange) dargestellt.

5.5.2 PCS an 3-Methyl-2-Butanol

Die Messungen an 3M2B in der PCS wurden teilweise im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Till Böhmer [182] in einer runden Kupferzelle (siehe Abbildung 3.10 c)) durchgeführt. Abbildung 5.16 oben zeigt die in der PCS gemessene elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ im Temperaturbereich von 116-177 K.

In der unteren Abbildung sind die Fouriertransformierten der elektrischen Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ zu sehen. Die Laserleistung betrug 500 mW und resultierte in einer *VH* Photonen-zählrate von ca. 4-4,5 kHz. Ein verbreiteter Debye-Prozess mit wesentlich geringerer Amplitude als in der BDS ist deutlich zu sehen. Die folgenden zwei ähnlich starken α - und β -Relaxationen sind deutlich besser von der Debye-Relaxation getrennt als in der BDS. Die α - und β -Prozesse selbst sind hingegen kaum voneinander zu trennen. Trotz der Tatsache, dass es sich bei 3M2B um einen schwachen Streuer handelt, sind die Korrelationsfunktionen über einen großen Frequenzbereich sehr glatt und weisen fast keine Artefakte auf. Dies ist unter anderem auf die gereinigte Luft und die verbauten Glasrohre um den Strahlengang herum zurückzuführen, die den Staub im Strahl minimieren und fast zum Stillstand in der Luft bringen.

Zur Analyse der Daten wird wieder mit dem WW-Ansatz gearbeitet. Zur Vereinfachung wird bei hohen Temperaturen ein gleich starker α - und β -Prozess angenommen, was durch $k = 1$ gewährleistet ist. Bei sinkender Temperatur nimmt die Amplitude des β -Prozesses ab und $k(T)$ wird frei modelliert. Der α -Prozess wurde mit den Parametern $\alpha = 2$ und $\beta = 0,6$, wie in den anderen Monohydroxy-Alkoholen, fixiert. Da bei tiefen Temperaturen der β -Prozess sowohl in der PCS als auch in der BDS kaum sichtbar auf der Niederfrequenzflanke abfällt, und unklar ist, ob in diesem Frequenzbereich nicht noch eine weitere Sekundärrelaxation eine Rolle spielt, musste der β -Prozess sehr asymmetrisch mit $b = 2,4$ modelliert werden. Die Gesamtbreite wurde frei angepasst und wird mit steigender Temperatur kontinuierlich breiter. Die Zeitkonstanten der PCS sind in Abbildung 5.17, die Parameter in Abbildung 5.18 dargestellt.

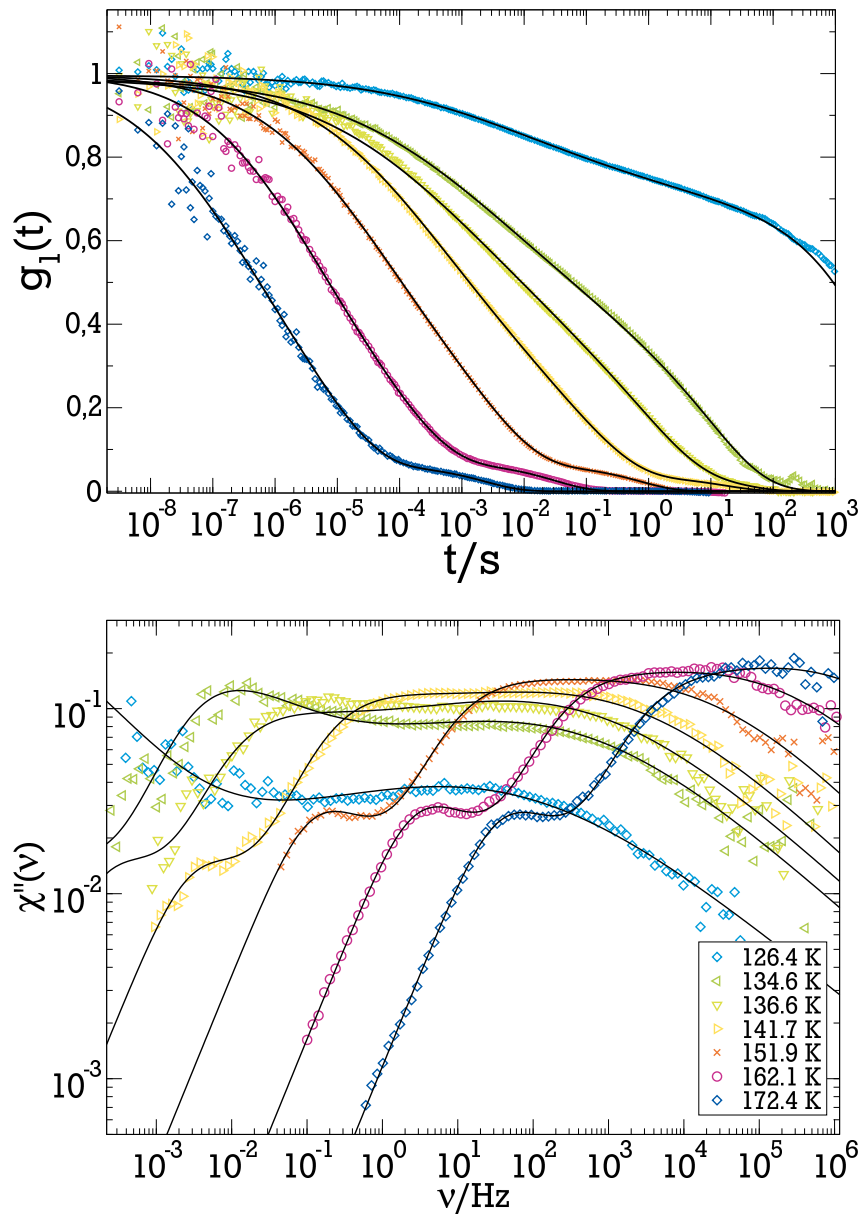


Abbildung 5.16.: Die obere Abbildung zeigt die normierte elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ von 3M2B, gemessen in der PCS mit Anpassungen der Debye-, α - und β -Relaxation (Linien). Die untere Abbildung zeigt die fouriertransformierten Funktionen und Daten der oberen Abbildung.

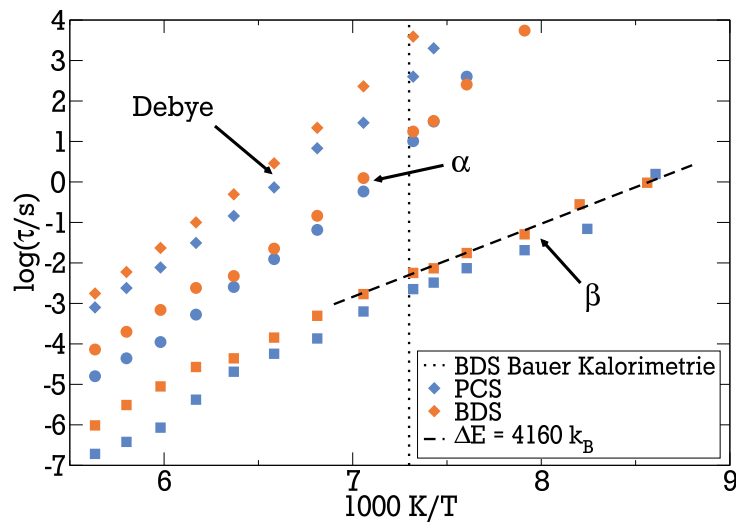


Abbildung 5.17.: Arrhenius Darstellung der Relaxationszeiten von 3M2B aus der dielektrischen Spektroskopie (orange) und der PCS Daten (blau). Der β -Prozess wird gut mit einer Arrhenius-Gleichung mit Aktivierungsenergie von ca. $32 K \cdot k_B$ beschrieben.

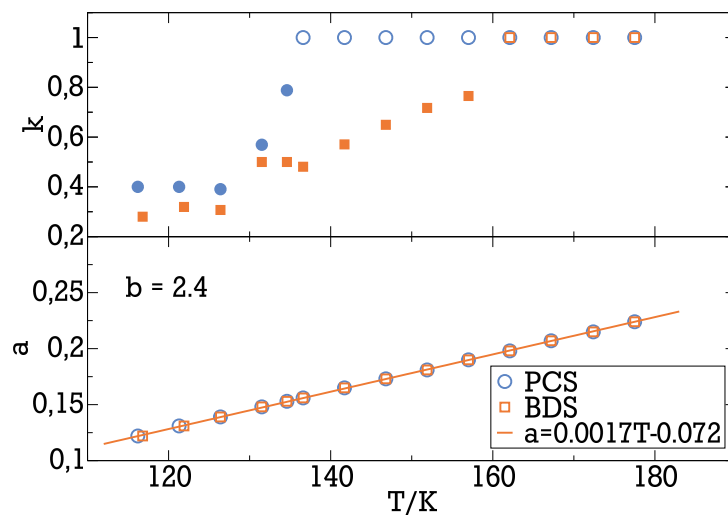


Abbildung 5.18.: Modellparameter von 3M2B für Debye-, α - und β -Prozess der Analyse der BDS (orange) und PCS (blau). Offene Symbole zeigen global angepasste Parameter. Gefüllte Symbole zeigen Parameter, die individuell für jede Temperatur einzeln angepasst wurden. Wenn nicht anders angegeben, sind die Unsicherheiten von der Größenordnung der Streuung der Symbole.

5.6 Diskussion der α - und Sekundärrelaxation

In diesem Kapitel sollen die in der PCS und BDS gewonnenen Informationen analysiert werden. Es zeigt sich, dass die Kombination beider Techniken es ermöglicht, die α - und Sekundärrelaxation besser zu verstehen, da eine Trennung beider Prozesse und eine Definition der spektralen Form so deutlich besser möglich ist als mit lediglich einer der beiden Techniken. Zunächst wird die spektrale Form der α -Relaxation in beiden Techniken verglichen, um dann die Sekundärrelaxation in den unterschiedlichen Substanzen zu diskutieren.

5.6.1 Form der α -Relaxation in der PCS

Zum Vergleich der spektralen Form des α -Prozesses in Monohydroxy-Alkoholen sind in Abbildung 5.19 verallgemeinerte Suszeptibilitätsdarstellungen von 1P und, temperaturverschoben dazu, von 1P1P bei jeweils zwei Temperaturen zusammen dargestellt.

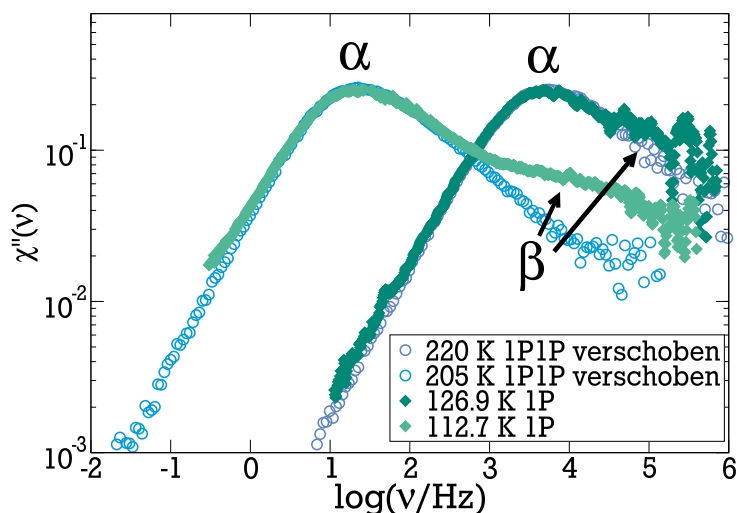


Abbildung 5.19.: Vergleich der spektralen Form des α -Prozesses in der PCS mittels der verallgemeinerten Suszeptibilitätsdarstellung von 1P und 1P1P. Hierbei wurde 1P1P so verschoben, dass die Maxima des α -Prozesses mit 1P übereinstimmen.

Dieser Vergleich ist von besonderem Interesse, da erstens 1P in der BDS einen Debye-Prozess zeigt und 1P1P in der BDS vermutlich keinen; zweitens ein gut anisotrop streuender mit einem schlecht anisotrop streuenden Monohydroxy-Alkohol verglichen wird.

Es zeigt sich, dass die spektrale Form des α -Prozesses der beiden Monohydroxy-Alkohole fast identisch ist. Die Spektren unterscheiden sich nur in ihren Sekundärrelaxationen. Die Form des α -Prozesses kann bei tieferen Temperaturen besser unabhängig von der Sekundärrelaxation betrachtet werden, da sich die Zeitskalen beider Prozesse trennen und gleichzeitig die Stärke der Sekundärrelaxation abnimmt. Dies ist in Abbildung 5.20 zu sehen. Dass die Form der α -Relaxation im gesamten zugänglichen Temperaturbereich gleich bleibt, wird auch durch die temperaturunabhängigen Form-

parameter $\alpha=2$ und $\beta = 0.6$ nahegelegt. In dieser Hinsicht sind Monohydroxy-Alkohole sehr typische Glasbildner, da sie wie viele andere Glasbildner eine temperaturunabhängige Form des α -Prozesses aufweisen [2, 13, 14].

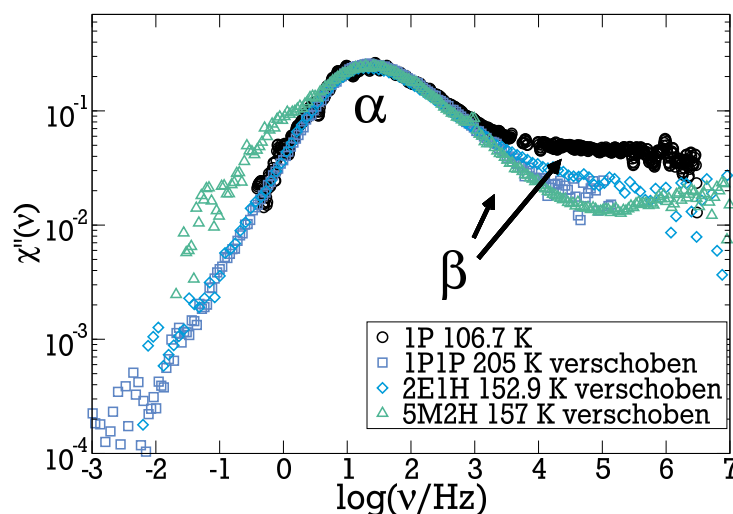


Abbildung 5.20.: Vergleich der spektralen Form des α -Prozesses in der verallgemeinerten Suszeptibilitätsdarstellung von 1P und dazu temperaturverschoben 1P1P, 2E1H und 5M2H.

Die spektrale Form des α -Prozesses wie, in Abbildung 5.20 gezeigt, ist für die untersuchten Monohydroxy-Alkohole 1P, 1P1P, 2E1H und 5M2H nahezu identisch. Es stellt sich die Frage, warum diese so ähnlich sind und warum 2E1B, 4M3H und 3M2B davon anscheinend abweichen (weitere Daten zu 2E1H, 2E1B und 4M3H siehe in Anhang B). Für die Abweichungen könnte die noch weiter zu untersuchende Sekundärrelaxation verantwortlich sein, die bei 2E1B, 4M3H und 3M2B nicht gut von der α -Relaxation zu trennen ist. Hierbei stellt sich die Frage, was α -Relaxation und was Sekundärrelaxation in diesen Substanzen wirklich ist.

Im Zusammenhang mit der Universalität dieser vier Monohydroxy-Alkohole stellt sich wiederum die Frage, warum die α -Prozesse in der PCS eine so enorme Ähnlichkeit aufweisen. In diesem Zusammenhang sei hier nochmals die empirische Beobachtung von Paluch et al. [105] aufgegriffen, dass in vielen molekularen Flüssigkeiten die Breite des α -Prozesses antiproportional zum Quadrat der dielektrischen Relaxationstärke $\Delta\epsilon^2$ ist. $\Delta\epsilon$ ist wiederum vom permanenten Dipolmoment abhängig. Der permanente Dipol ist für alle untersuchten Monohydroxy-Alkohole gleich (siehe Tabelle 5.1), was nach der Überlegung von Paluch et al. [105] die Breite der α -Relaxation auf die selben Dipolstärken zurückführt. Alle Dipolmomente werden in den Monohydroxy-Alkoholen durch die gleiche COH-Gruppe hervorgerufen. Weiter sei erwähnt, dass zum Beispiel der bei Paluch et al. [105] angeführte Glasbildner Propylencarbonat ohne OH-Gruppe, aber mit einem stärkeren Dipolmoment, einen schmalen α -Prozesse in der BDS aufweist, die Breite also entsprechend der gefundenen Korrelation mit steigendem Dipolmoment abnimmt. Für dieses Beispiel zeigen Brodin et al. [53] anhand von TFPI-Messungen, dass die spektralen Formen der α -Relaxation in der dielektrischen Spektroskopie und Lichtstreuung gleich sind und sich nur in der Zeitkonstante um einen Faktor 2,4 unterschei-

den. Die gefundene Korrelation zwischen der Breite der α -Relaxation und der Stärke des Dipolmoments könnte bei dipolaren Molekülen also sowohl in der dielektrischen Spektroskopie, als auch in der Lichtstreuung bestehen. Paluch et al. schließen in ihren Untersuchungen die Stoffgruppe der Monohydroxy-Alkohole aus. Es scheint, dass dies aufgrund einer anderen Interpretation der BDS-Spektren geschieht, da ohne den Vergleich mit der Lichtstreuung der Debye-Prozess in der BDS die klare Zuordnung der α -Relaxation erschwert und so die vermutete Korrelation schwer in Monohydroxy-Alkoholen nachzuweisen ist.

Der Erklärungsansatz von Paluch et al. [105] führt die Verbreiterung der α -Relaxation in der BDS auf eine größere Asymmetrie des Potentials durch große Dipolmomente zurück. Umgekehrt führt ein schwächeres Dipolmoment zu einem harmonischeren Potential und damit zu einer schmalen Verteilung von Korrelationszeiten [105].

5.6.2 Vergleich der β -Relaxation in PCS und BDS

Im folgenden Abschnitt wird es um die in der BDS als Typ-B-Glasbildner klassifizierten Monohydroxy-Alkohole gehen. Es werden vergleichend die PCS- und BDS-Spektren in Hinblick auf die β -Relaxation diskutiert. Der Name β -Relaxation beschreibt hier zunächst die schnellste Relaxation nach der α -Relaxation, unabhängig davon, ob es sich um eine mögliche JG- β -Relaxation oder eine durch intramolekulare Dynamik verursachte Relaxation handelt. Der Vergleich der spektralen Formen beider Methoden macht es möglich, die β -Relaxation besser zu separieren.

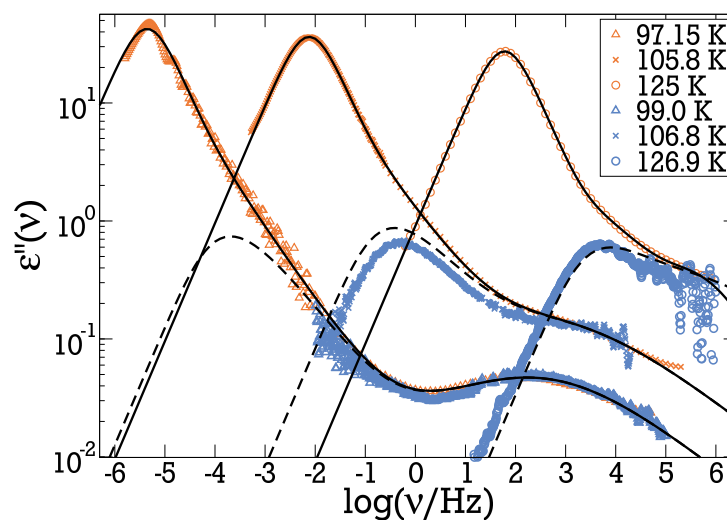


Abbildung 5.21.: Direkter Vergleich der BDS- (orange) und PCS-Spektren (blau) von 1P. Die α - und β -Relaxation der PCS ist auf die Relaxationstärke der α - und β -Relaxation der BDS normiert. Die schwarzen durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der BDS Daten und die schwarzen gestrichelten Linien den in der BDS ermittelten α - und β -Relaxationsanteil.

Für einen direkte Vergleich von PCS- (blau) und BDS-Spektren (orange) sind bei ausgesuchten Temperaturen im zugänglichen Temperaturbereich die verallgemei-

nerten Suszeptibilitätsdarstellungen von 1P in Abbildung 5.21 dargestellt. Die α - und β -Relaxation der PCS ist auf die Relaxationsstärke der α - und β -Relaxation der BDS normiert. Die schwarzen durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der BDS Daten und werden ergänzt durch die schwarzen gestrichelten Linien, welche den in der BDS ermittelten α - und β -Relaxationsanteil zeigen. Es wird deutlich, dass PCS- und BDS-Daten bis auf den Beitrag der Debye-Relaxation in den BDS-Daten nahezu identisch sind. Der β -Prozess ist gut aufgelöst und verhält sich im kompletten Temperaturbereich wie der der BDS. In der Literatur wird der Sekundärprozess in 1P als ein JG- β -Prozess betrachtet [15].

Wie schon Abbildung 5.9 zeigt, stimmen die Zeitkonstanten der α - und β -Relaxation überein und auch die Formparameter wurden als praktisch gleich ermittelt. Die Gleichheit der Zeitkonstanten wurde auch für die α -Relaxation von Hansen et al. [154] in einem Experiment gemessen, bei dem BDS und PCS im selben Aufbau durchgeführt wurden. In diesem Experiment wurde von keiner β -Relaxation berichtet und die spektrale Form wurde nicht veröffentlicht. Dennoch ist die Übereinstimmung ermittelter α -Relaxationszeiten ein weiterer Hinweis darauf, dass die Temperatur in den beiden Experimenten dieser Arbeit relativ zueinander korrekt bestimmt wurde.

Bei tiefen Temperaturen zeigt sich, dass die spektrale Form der β -Relaxation in 1P als symmetrisch angenommen werden kann. Durch die Überlagerung der Relaxationen ist eine sichere Bestimmung der Form nicht möglich. Die Daten sind mit der Annahme kompatibel, dass die Form der α -Relaxation temperaturabhängig ist und nur die symmetrische β -Relaxation mit steigender Temperatur mit $a \propto T$ breiter wird.

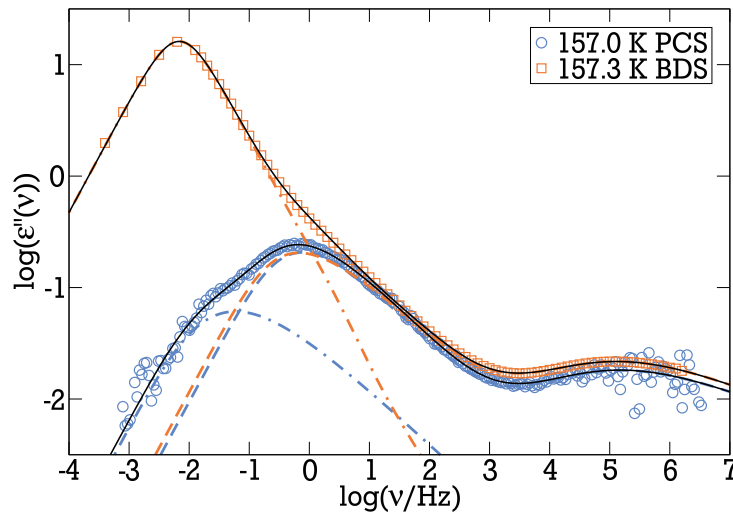


Abbildung 5.22.: Direkter Vergleich von BDS (Quadrat, orange) und PCS (Kreise, blau) von 5M2H bei 157 K. Schwarze Linien zeigen die Gesamtanpassung der Daten in PCS und BDS, gestrichelte Linien Beiträge der α - und β -Relaxation und gestrichelpunktete Linien Beiträge des Debye-Prozesses. PCS Daten sind normiert auf die Relaxationsstärke der α - und β -Relaxation der BDS. Der Debye-Prozess in der BDS ist etwa 150 mal stärker als in der PCS.

Die Spektren von 5M2H aus PCS- und BDS-Messungen sind in Abbildung 5.22 bei 157 K vergleichend dargestellt. Bei Betrachtung der Abbildung fällt sofort der Unter-

schied auf, dass hier ein Debye-Prozess in der PCS zu sehen ist, der in Abschnitt 5.7.1 diskutiert wird. Bis auf diesen Unterschied ist die Situation ähnlich der von 1P im Hinblick auf α - und β -Relaxation, wenn die Relaxationsstärke der PCS auf die der BDS ohne die Debye-Relaxation normiert wird. Auch hier zeigen die mit den gleichen Formparametern angepassten Kurven, dass BDS und PCS sehr gut übereinstimmen (gestrichelte Linien). Auch der typische Abfall der β -Relaxationsstärke ist bei Annäherung an T_g zu beobachten, wo $k(T)$ im bestimmaren Bereich von 0,5 bis auf 0,2 abfällt (vergleiche Abbildung 5.10).

Ein Unterschied ist, dass die Beschreibung der β -Relaxation in 5M2H mit $b = 0,4$ einer asymmetrischen Funktion bedarf. Eine asymmetrische β -Relaxation wurde auch zuvor schon von Körber et al. [183] beobachtet. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine weitere schwache γ -Relaxation sein, die den β -Prozess überlagert.

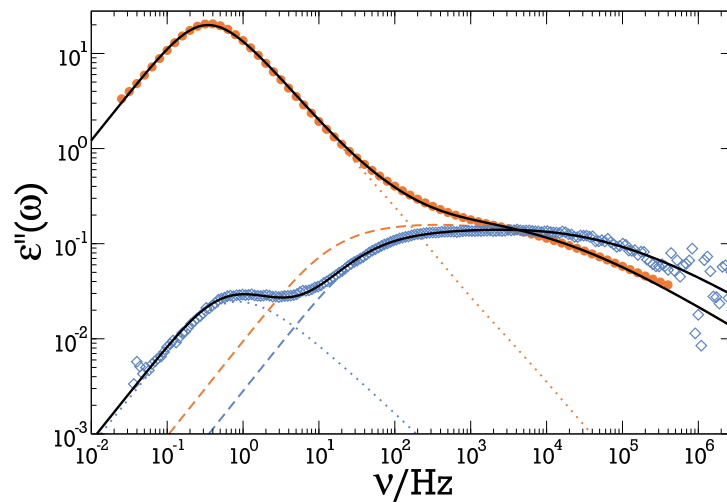


Abbildung 5.23.: Direkter Vergleich von BDS (Kreise, orange) und PCS (Rauten, blau) in 3M2B bei einer Temperatur von 157 K. Schwarze Linien sind die Gesamtanpassung der Daten in PCS und BDS, gestrichelte Linien die Beiträge der α - und β -Relaxation und gepunktete Linie der Beitrag des Debye-Prozesses. Die PCS-Daten sind auf die Relaxationsstärke der α - und β -Relaxation der BDS skaliert.

In Abbildung 5.23 sind Spektren von 3M2B dargestellt. Auch hier kann ein Debye-Prozess deutlich getrennt beobachtet werden. Dieser wird in Abschnitt 5.7.1 diskutiert. Die Relaxationsstärke von α - und β -Relaxation der PCS ist wieder auf die der BDS normiert. Im Gegensatz zu 1P und 5M2H ist die β -Relaxation in 3M2B ähnlich stark wie die α -Relaxation. Die Modellierung der spektralen Form von beiden Prozessen wurde für PCS und BDS erneut gleich gewählt. Da alle Prozesse ähnlich stark und sehr breit sind, ist die Ermittlung der Form sehr schwierig. Die deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten der Relaxationen ermöglichen dennoch eine Trennung. Die Daten sind kompatibel mit der Annahme, dass α - und β -Relaxation um ungefähr einen Faktor drei in der Frequenz gegeneinander verschoben sind.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass in den drei Monohydroxy-Alkoholen mit β -Relaxation kein Unterschied der Relaxationszeiten von α - und β -Relaxation zwischen PCS und BDS gesehen werden kann und einmal die Korrelationszeiten in der PCS um den

Faktor drei schneller sind als in der BDS. Sind die in Abschnitt 2.5 erwähnten Voraussetzungen erfüllt und ist näherungsweise davon auszugehen, dass Einteilchen-Korrelationsfunktionen gemessen werden, sind die Korrelationsfunktionen bei Großwinkelsprüngen gleich und bei einer Kleinwinkelbewegung oder diffusiven Rotation unterschiedlich. So fällt die PCS Korrelation in letzteren beiden Fällen schneller ab als die BDS-Korrelationsfunktion. Obwohl für β -Relaxationen in NMR-Messungen kollektive Kleinwinkelbewegungen fast aller Moleküle beobachtet wurden [131], ist die Analyse von 1P und 5M2H unter den genannten Voraussetzungen kompatibel mit Großwinkelbewegungen, wie sie für das Modell der "islands of mobility" typisch wären, während die Analyse von 3M2B Kleinwinkeldynamik nahelegt, die zu den erwähnten NMR-Befunden passt. Ein Korrelationsabfall durch eine Kleinwinkelbewegung, gefolgt von einem Restkorrelationsabfall im Speziellen würde allerdings in der PCS sogar eine drei mal größere Relaxationsstärke als in der BDS zur Folge haben (siehe Gleichung (2.33)). Dies konnte nicht klar in 3M2B herausgearbeitet werden, da die Bestimmung der α -Relaxationsstärke aufgrund der Überlegungen mit dem Debye-Prozess in der BDS mit zu großen Unsicherheiten behaftet war.

5.7 Diskussion der Debye-Relaxation in Monohydroxy-Alkoholen

Der bisher erfolgversprechendste Ansatz, den Debye-Prozess in der BDS zu erklären, ist das Bild von transienten supramolekularen Strukturen, wie in der Einleitung und Abschnitt 5.1.2 besprochen. Dies würde jedoch bedeuten, dass es auch in der PCS in der Dynamik Anzeichen für ein Verhalten ähnlich einem kurzkettigen "Polymer" geben müsste. Es müsste sich also eine Art Rouse-Mode ausbilden. Diese konnte in Lichtstreuungsspektren von Monohydroxy-Alkoholen bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht gefunden werden, was einer Erklärung bedarf, sollte die Idee der transienten Strukturen nicht verworfen werden. Einige Monohydroxy-Alkohole, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zeigen allerdings auch in der PCS einen Prozess, der langsamer als die Strukturrelaxation abfällt. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass die dielektrische Debye-Relaxation mit der in der PCS vorhandenen langsamen Relaxation zusammenhängt. Durch die unterschiedliche Erscheinung in BDS und PCS können darüber hinaus Informationen über den zugrunde liegenden Prozess gewonnen werden. Es wird gezeigt, dass die Kombination der Methoden nahe legt, dass der Debye-Prozess eine kontinuierliche supramolekulare Reorientierung ist, die von transienten supramolekularen Strukturen erzeugt werden kann. Während die BDS diese Überstruktur gemittelt über ihre Umgebung sieht, löst die PCS die Dynamik eher lokal auf.

5.7.1 Spektrale Form des Debye-Prozesses in der PCS

Der Debye-Prozess ist in der PCS bei einigen Monohydroxy-Alkoholen nicht nachzuweisen wie beispielsweise für 1P in Abbildung 5.24 zu sehen. Als Beispiel ist die Messung bei 127 K gewählt, da hier noch vier Dekaden im Messfenster gut aufgelöst werden können. In der linearen Auftragung können keine Relaxationsabfälle beobachtet werden, die langsamer als die α -Relaxation sind und mehr als 2.5 % von deren Amplitude besitzen. Die Qualität der Daten im Plateau wird in der doppelt-logarithmischen Darstellung der Korrelationsfunktion im Inset von Abbildung 5.24 noch deutlicher. Es sollte also auch hier möglich sein, sehr kleine Prozesse zu identifizieren.

Um einen langsameren Relaxationsbeitrag als den der α -Relaxation in der PCS zu identifizieren, kann die verallgemeinerte Suszeptibilitätsdarstellung gewählt werden. Hierbei wird die Niederfrequenzflanke auf Abweichungen von einem Potenzgesetz mit Exponent eins untersucht. In Abbildung 5.25 ist ein Überblick über die spektrale Form von vier Monohydroxy-Alkoholen gegeben. 2E1B (orange, Kreise) hat hierbei eine Niederfrequenzflanke mit Potenzgesetzexponenten eins in der Frequenz und eine Amplitude von über drei Dekaden. In 1P, 1P1P und 2E1H ist keine zusätzliche langsame Relaxation zu finden, wie in Abbildung 5.25 zu sehen ist.

Von der hoch aufgelösten Flanke von 2E1H unterscheiden sich die drei anderen Monohydroxy-Alkohole in Abbildung 5.25 deutlich. Die Daten wurden in Frequenz und Amplitude verschoben, sodass die α -Relaxationen übereinander liegen und damit die Abweichungen auf der Niederfrequenzflanke erkennbar werden. Alle Relaxationen, die langsamer als die α -Relaxationen sind, weisen wieder eine Niederfrequenzflanke mit Steigung eins auf. Die Relaxationsstärken der langsamsten Prozesse von 5M2H und

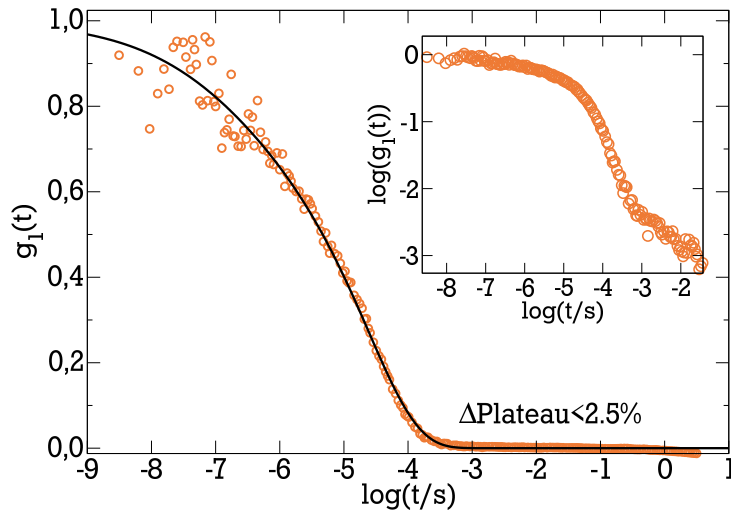


Abbildung 5.24.: Elektrische Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ von 1-Propanol bei 127 K aus der PCS. Nach der α -Relaxation tritt ein Plateau in der PCS über drei Größenordnungen in der Zeit auf. Eine mögliche Debye-Relaxation müsste kleiner als 2,5 % der α -Relaxationsstärke sein. Die innere Abbildung zeigt eine doppelt logarithmische Darstellung der Korrelationsfunktion.

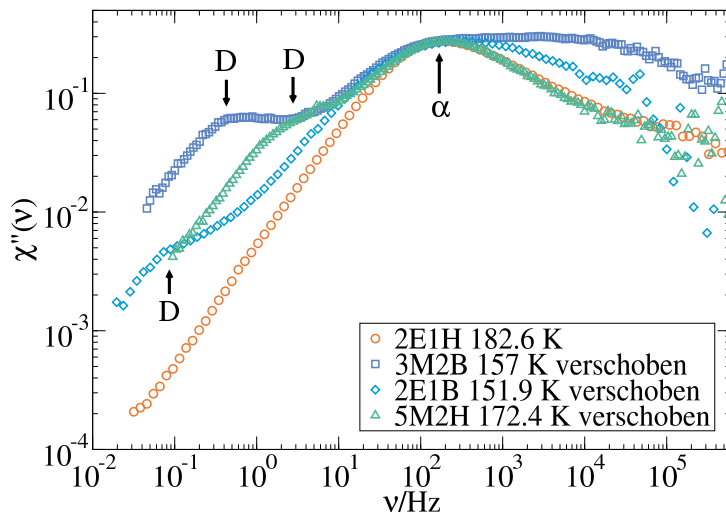


Abbildung 5.25.: Vergleich der PCS Spektren von 2-Ethyl-1-Hexanol ohne langsamen Relaxationsbeitrag mit 2-Ethyl-1-Butanol, 5-Methyl-2-Hexanol und 3-Methyl-2-Butanol mit langsamem Relaxationsbeitrag in der PCS.

3M2B sind praktisch gleichstark, mit 10 % der Gesamtrelaxationsstärke. Der Debye Prozess in 2E1B hat nur einen Anteil von ca. 2 % an der Gesamtrelaxationsstärke (weitere Daten zu 2E1B sind in Anhang B zu finden). Der Debye-Prozess ist in allen vier Monohydroxy-Alkoholen in der BDS um mindestens einen Faktor 100 stärker als in der PCS. Die langsame Relaxation in der PCS ist immer um ca. einen Faktor drei schneller als in der BDS. Wieder wird der Argumentation aus Abschnitt 2.5 gefolgt, dass Korrelationsfunktionen der BDS und PCS (Gleichung (2.32)) aufgrund der unterschiedlichen

Ordnungen ℓ ihrer Korrelationsfunktionen unterschiedliche Zeitkonstanten aufweisen. Messen beide Methoden eine Rotationsdiffusion, führt dies zum beobachteten Faktor drei zwischen den Korrelationszeiten der BDS und PCS. Die beobachtete Differenz der Korrelationszeiten steht folglich im Einklang mit der kontinuierlichen Bewegung einer transienten supramolekularen Struktur.

Monohydroxy-Alkohole	BDS β_{KWW}	PCS β_{KWW}
5-Methyl-2-Hexanol	$0,65 \pm 0,15$	0,94
3-Methyl-2-Butanol	$0,65 \pm 0,15$	$0,95 \pm 0,15$
2-Ethyl-1-Butanol	0,3-0,7	1
4-Methyl-3-Heptanol	unklar	unklar
1-Phenyl-Propanol	keiner	0,9-1,0
1-Propanol	keiner	1
2-Ethyl-1-Hexanol	keiner	1

Tabelle 5.3.: Übersicht der Breitenparameter β_{KWW} in PCS und BDS.

Werden langsame Prozesse in der PCS aufgelöst, sind diese stark verbreitert. Dies wurde bereits für 5M2H und 3M2B in Abbildungen 5.22 und 5.23 gezeigt und stimmt auch für 2E1B, welches unter den bisher untersuchten Monohydroxy-Alkoholen die stärkste Verbreiterung aufweist. Die Verbreiterung unterscheidet die in der PCS beobachtete Relaxation von derjenigen in der BDS, wo der Debye-Prozess in 2E1H und 1P fast eine reine Debye-Form zeigt. Ist der Debye-Prozess in der BDS nicht debye-förmig, weicht die Form meist nur leicht wie in 3M2B davon ab. Diese kleine Abweichung kann effektiv verglichen zur Relaxationsstärke der α -Relaxation ein bedeutender Beitrag sein. Einige Monohydroxy-Alkohole wie 4M3H oder 1P1P zeigen extrem schwache Debye-Prozesse, wo die spektrale Form der BDS verbreitert wirkt. In diesen Substanzen ist allerdings die Trennung von Debye- und α -Relaxation, wie bereits gezeigt, oft sehr schwer und die Bestimmung des Breitenparameter entsprechend unsicher. Eine Übersicht der Breitenparameter β_{KWW} von PCS und BDS ist in Abbildung 5.3 zusammengestellt.

5.7.2 Mögliche Erklärung des Debye-Prozesses in der PCS

Als mögliche Erklärung für den Debye-Prozess können Wasserstoffbrücken-gebundene Suprastrukturen herangezogen werden, wie sie schematisch in Abbildung 5.26 zweidimensional illustriert sind. Die zu beantwortende Frage ist, unter welchen Umständen auch in der PCS eine langsame Relaxation auftritt.

Beide abgebildeten Strukturen würden, wenn sie in dieser Form existieren ein starkes Gesamtdipolmoment besitzen. Dieses würde sich kontinuierlich ändern, wenn die Struktur sich kontinuierlich zu einer neuen Struktur umbaut. Damit ist die Relaxation in der BDS gut zu erklären. Die BDS misst in diesem Fall hauptsächlich die entstehenden Kreuzkorrelationen der Dipolmomente des End-zu-End-Vektors, wie in Abschnitt 2.5 besprochen. Der Anteil dieser Relaxation in der Selbstkorrelationsfunktion wiederum wäre dagegen recht schwach.

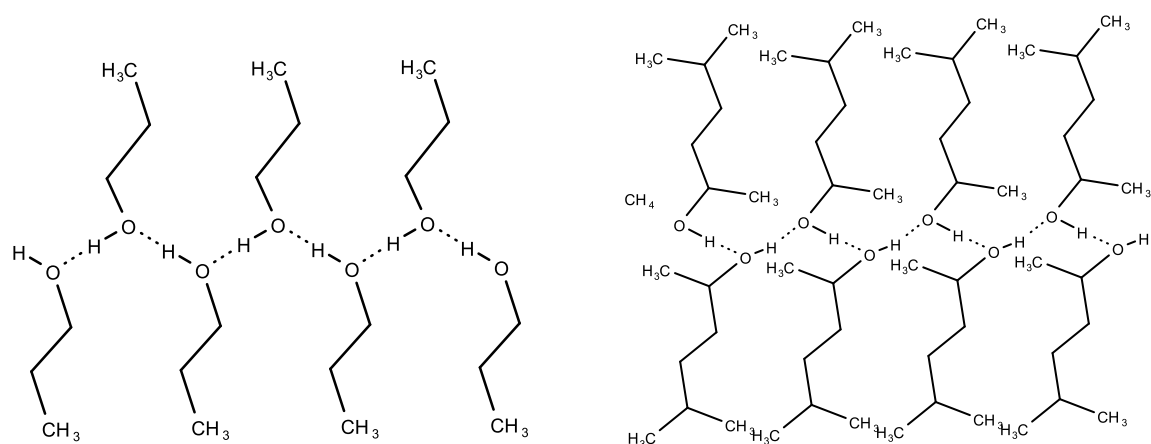


Abbildung 5.26.: Modellhafte Darstellung von Wasserstoffbrücken-gebundenen Ketten. Links: 1-Propanol Kette. Rechts: 5-Methyl-2-Hexanol Kette.

Die Frage, ob diese Ketten auch in der PCS gesehen werden können, ist nicht einfach zu beantworten. Die Kreuzkorrelationen sind schwächer, da die Ordnung ℓ des Legendre-Polynoms 2 ist, was dazu führt, dass eine kleinere relative Winkeländerung zwischen zwei Molekülen schon zu einem Abfall führt. Es kommt also darauf an, dass Kreuzkorrelationen ausreichend lange erhalten bleiben. Dafür ausschlaggebend sind die relativen Winkel zwischen den optischen Anisotropietensoren in der PCS und den relativen Winkelpositionen der permanenten Dipolmomente in der BDS. In der BDS sind verschiedene Dipolmomente positiv korreliert, wenn sie tendenziell in die selbe Richtung zeigen und antikreuzkorreliert, wenn sie einander entgegen gerichtet sind. Für die PCS müssen die Hauptachsen des optischen Anisotropietensors für eine positive Kreuzkorrelation parallel stehen und für eine Antikreuzkorrelation orthogonal. In der PCS liegt die Hauptachse parallel zur Alkylketten. Sind die Alkylkette durch Kettenbildung parallel zueinander, entsteht ein positiver Kreuzkorrelationsanteil. Sobald sich ein Winkel zwischen den Alkylketten (im Dreidimensionalen) ausbildet, fällt die Kreuzkorrelation mit dem zweiten Legendre-Polynom $\langle P_2(\cos(\theta_{i,j})) \rangle$ ab. Eine Kettenstruktur wird so kaum Kreuzkorrelationen die weiter reicht, als bis zum nächsten Nachbarn, aufweisen können. In der BDS ist das permanente Dipolmoment in der Kette verbaut und hat eine Projektion entlang der Kettenkontur.

Die Kreuzkorrelation führt zu einem Dipolmoment des End-zu-End-Vektors der Kette, der relaxiert, wenn der Selbstanteil der Korrelationsfunktion der schwächere Anteil ist, und enthält vor allem die α - und Sekundärrelaxation. Da die Polarisierbarkeit eine tensorielle und keine vektorielle Größe ist, existiert die Kreuzkorrelation eines End-zu-End-Vektors in der PCS in dieser Form nicht. Nur wenn die Kettenstruktur die Bewegung der Moleküle im Rahmen des α -Prozesses so weit einschränkt, dass die α -Relaxation anisotrop wird, kann hier eine isolierte Relaxation der supramolekularen Struktur gefunden werden. Der optische Anisotropietensor umfasst in der Regel den Schwerpunkt des Moleküls, der nicht unbedingt mit der Position des permanenten Dipolmoments übereinstimmen muss. Eine Ausnahme ist hier 1P1P, wo der optische Anisotropietensor vom

Phenyl-Ring dominiert wird, während das Dipolmoment bei der OH-Gruppe lokalisiert ist.

Die Idee für eine Erklärung, warum es in der PCS einen langsamen Korrelationsabfall gibt, lässt sich schematisch an Abbildung 5.26 verdeutlichen. In 1P sind die Moleküle durch die Position der OH-Gruppe am Ende des Moleküls wie lange Stäbchen an einer Kette aufgereiht und können sich weitgehend frei um die OH-Gruppe bewegen. Das bedeutet, dass der Anisotropietensor sich fast frei bewegt, während das Dipolmoment beziehungsweise eine Komponente entlang der Kettenkontur zunächst unverändert bleibt. In 5M2H sind die einzelnen Kettenglieder durch die eingerückte OH-Gruppe und die zusätzliche Methylgruppe in ihrer Bewegung sterisch wesentlich stärker beschränkt. Die Kettenstrukturen in Abbildung 5.26 lassen erahnen, dass eine freie Rotation um die Wasserstoffbrücken-Kette in 5M2H nicht so einfach möglich ist wie in 1P. Die Folge ist, dass auch die lokale Dynamik durch die Kette wesentlich eingeschränkt wird und damit die α -Relaxation etwas anisotrop wird. Dies führt dazu, dass die Korrelation $\langle P_2(\cos(\theta)) \rangle$ durch die α -Relaxation nicht vollständig zerfällt, wenn der Polarisierbarkeitstensor des Moleküls stärker in der Kette verbaut ist und so auch der Selbstanteil durch die Kette beeinflusst wird. Erst die Reorganisation der Kette vernichtet die Korrelation vollständig, was als Debye-Prozess in der PCS sichtbar ist.

Diese Idee erklärt auch, warum die PCS im Debye-Prozess eine wesentlich breitere Verteilung von Korrelationszeiten sieht: Da die PCS den Debye-Prozess eher lokal sondiert, spielen dynamisch heterogene Umgebungen, über welche ein End-zu-End-Vektor in der BDS mittelt, eine wichtige Rolle, sodass in der PCS eine Verteilung von Debye-Relaxationszeiten zu beobachten ist.

Die Korrelationsfunktion der PCS ist demnach verbreitert und um den Faktor drei langsamer als in der BDS. Dies ist für 5M2H im Inset von Abbildung 5.13 durch das Verhältnis der Debye-Relaxationszeiten von BDS zu PCS dargestellt. Der Faktor drei ist für die Beziehung der Korrelationszeiten bei Rotationsdiffusion zu erwarten (Abschnitt 2.5). Um die Verteilung der Korrelationszeiten der PCS zu berücksichtigen sind, mit offenen Symbolen, die langsameren logarithmisch gemittelten Debye-Relaxationszeiten der PCS für das Verhältnis verwendet. Dieses Verhältnis ist wie zu erwarten größer, da die Dynamik in der Kette inhomogener ist und in der PCS im Gegensatz zur BDS aufgelöst wird.

Die Kreuzkorrelationen spielen im Fall von Ketten eine wichtige Rolle und sollten durch den Kirkwood-Faktor sowohl in der BDS g_K^{DLS} als auch in der PCS g_K^{BDS} beschrieben werden können (siehe Abschnitt 2.5). Wie erwähnt können Kreuzkorrelationen nicht nur die Relaxationsstärke, sondern auch die Relaxationszeit beeinflussen (siehe Gleichung (2.35)). Auf Basis der Theorie von Madden und Kivelson [55] kann eine einzel-molekulare Korrelationszeit τ_s in Verbindung mit einer kollektiven-Korrelationszeit τ_c gebracht werden.

$$\tau_c \approx g_K \tau_s, \quad (5.11)$$

Diese Beziehung führt für Kettenstrukturen mit $g_K > 1$ automatisch zu einer verlangsamten kollektiven Korrelationszeit τ_c . Berücksichtigt man die unterschiedlichen Methoden und nimmt an, dass die einzel-molekularen Korrelationszeiten durch die jeweiligen Legendre-Polynome abgeschätzt werden können, führt dies bei Rotationsdiffusion

zu Korrelationszeiten $\tau^{(1)}/\tau^{(2)} = 3$ und es gilt mit den jeweiligen Kirkwood-Faktoren des Debye-Prozesses $\tau_D^{\text{BDS}}/\tau_D^{\text{DLS}} \approx 3 \cdot g_K^{\text{BDS}}/g_K^{\text{DLS}}$.

Für die Bestimmung dieses Verhältnisses ist die Verteilung der Korrelationszeiten zu berücksichtigen, wie es im Inset von Abbildung 5.13 getan wurde. Es ist zu sehen, dass das logarithmisch gemittelte Verhältnis $\tau_D^{\text{BDS}}/\langle\tau_D^{\text{DLS}}\rangle$, wenn der Faktor $\tau_s^{(1)}/\tau_s^{(2)} = 3$ berücksichtigt wird, für die mittleren Korrelationszeiten einen weiteren Faktor $g_K^{\text{BDS}}/g_K^{\text{DLS}} \approx g_K^{\text{BDS}}$ aufweist um die Beobachtung $\tau_D^{\text{BDS}}/\langle\tau_D^{\text{DLS}}\rangle$ zu erklären. Für letzteres gilt eine recht große Unsicherheit durch die Bestimmung des Streckungsparameters.

Für das Bild der transienten Ketten [3] kann das Ergebnis so interpretiert werden: Die BDS misst den kollektiven Beitrag des End-zu-End-Vektors der Kette, resultierend in einem $g_K^{\text{BDS}} > 1$, während die Lichtstreuung näherungsweise eine Einzelmolekül-Korrelationszeit der Kettensegmente misst. Dieser Bereich der Lebensdauer wird im Zeitbereich der Wasserstoffbrückenbindung erwartet [56], welche typischerweise zwischen der α -Relaxation und der BDS-Debye-Prozess-Zeitkonstante τ_D^{BDS} liegt [6].

5.7.3 Charakteristiken des Debye-Prozesses in PCS und BDS

Um die Verbindung der langsamen Relaxation in der PCS mit der BDS weiter herauszuarbeiten, sind in Abbildung 5.27 die temperaturabhängigen Verhältnisse der α - und Debye-Relaxationszeiten von 5M2H in der PCS und BDS dargestellt. Typischerweise nähern sich die α - und Debye-Relaxationszeiten einander in der BDS an und zwar sowohl bei der Annäherung an T_g als auch, wenn sich bei hohen Temperaturen die α -Relaxation der mikroskopischen Dynamik nähert. Ein solches Verhalten wurde von Bauer et al. [164] in der BDS über einen großen Frequenzbereich für fünf verschiedene Monohydroxy-Alkohole gezeigt. Die maximale Trennung der Zeitkonstanten ist dabei für alle Substanzen bei einer Relaxationszeit von etwa 10^4 s zu beobachten. In 5M2H entspricht dies dem Temperaturbereich 160-170 K. Dass die Messungen in der PCS das gleiche Verhalten zeigen ist ein weiterer deutlicher Hinweis darauf, dass in beiden Methoden der selbe Prozess beobachtet wird.

Eine weitere Charakteristik des Debye-Prozesses in Monohydroxy-Alkoholen ist, dass er in der BDS einen großen dielektrischen Verlust $\Delta\epsilon$ aufweist. In Abbildung 5.28 ist die Debye- und $\alpha\beta$ -Relaxationsstärke dargestellt. Um die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke auf Abweichungen von der Curie-Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, wurde letztere aus der Relaxationsstärke der BDS herausmultipliziert. Für eine handhabbare Skala wurde zusätzlich durch 100 K dividiert. Zum Vergleich der Stärke der Debye-Relaxation von PCS und BDS wurde der bisherigen Strategie gefolgt und die PCS $\alpha\beta$ -Relaxationsstärke auf die der Debye-Relaxationsstärke normiert. Die Relaxationsstärke der PCS selbst besitzt keine absolute Temperaturabhängigkeit, da stets normierte Autokorrelationsfunktionen gemessen werden. Für die BDS wurde durch die Multiplikation mit der Temperatur die Temperaturabhängigkeit der $\alpha\beta$ -Relaxationsstärke erfolgreich eliminiert. Wenn die α - und β -Relaxation abgetrennt werden, bleibt für diese Prozesse nur die erwartete Curie-Temperaturabhängigkeit übrig. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Relaxationen wohl hauptsächlich den Selbstanteil der molekularen Korrelationsfunktion messen. Die Stärke der Debye-Relaxation wiederum steigt mit sinkender Temperatur in 5M2H kontinuierlich an. Es gibt also eine

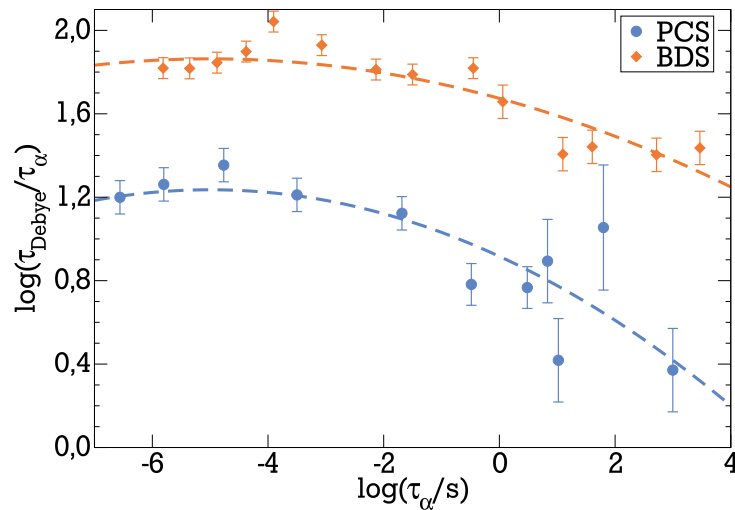


Abbildung 5.27.: Verhältnis der Debye- zur α -Relaxationszeit über der α -Relaxationszeit im Bereich der größten Zeitdifferenzen bis zur Hochtemperaturregion, wo die Zeitkonstanten zusammenlaufen.

über die Curie-Temperaturabhängigkeit hinausgehende Temperaturabhängigkeit, die es zu erklären gilt.

Um die zusätzliche Ordnung in der BDS zu quantifizieren, bietet sich eine Beschreibung mit dem Kirkwood-Faktor g_K (Gleichung (2.26)) an, der die Relaxationsstärke in den Selbst- und Kreuzkorrelationsanteil aufteilt. Die zusätzliche Struktur der Ketten kann so mit dem Kirkwood-Faktor g_K charakterisiert werden, in dem der Kreuzkorrelationsanteil quantifiziert wird. Für 5M2H ist g_K im Inset von 5.28 dargestellt. Er steigt wie die Relaxationsstärke mit sinkender Temperatur an. Dies wird für viele Monohydroxy-Alkohole beobachtet [160]. Die Interpretation der Literatur [160] ist, dass mit sinkender Temperatur die Anzahl der Ketten größer und die Ketten länger sowie gestreckter werden, während bei höheren Temperaturen keine Ketten mehr vorhanden sind, da die Energie der Wasserstoffbrücken nicht mehr groß genug gegenüber der thermischen Energie ist, oder die Kettenkonformationen zu Ringstrukturen werden und somit für $g_K \leq 1$ gilt.

Zum Vergleich der verschiedenen Monohydroxy-Alkohole kann man die Relaxationsstärke in einen Selbst- und einen Kreuzkorrelationsanteil aufteilen und vergleichen. Dazu ist eine Übersicht normierter Relaxationsstärken von 1P, 1P1P und 3M2B in Abbildung 5.29 dargestellt. Die Relaxationsstärken sind zum einen auf ihre jeweiligen α - und β -Relaxationsstärken normiert, zum anderen mit der Temperatur multipliziert, um sie von der Curie-Temperaturabhängigkeit der BDS zu befreien. Es scheint so, dass neben 5M2H auch bei 1P und 3M2H nur die Debye-Relaxation eine Temperaturabhängigkeit zeigt, die über die natürliche Curie-Temperaturabhängigkeit hinaus geht.

Um ein Maß für den Anteil an Kreuzkorrelationen zu erhalten, wird unter Berücksichtigung substanzspezifischer Eigenschaften wie der Dichte der permanenten Dipole der Kirkwood-Korrelationsfaktor g_K mittels Gleichung (2.27) berechnet. Er ist für 1P, 1P1P, 5M2H und 3M2B in Abbildung 5.30 dargestellt. Die zur Berechnung benötigten temperaturabhängigen Dichten wurden den Quellen [184–186] entnommen und, falls

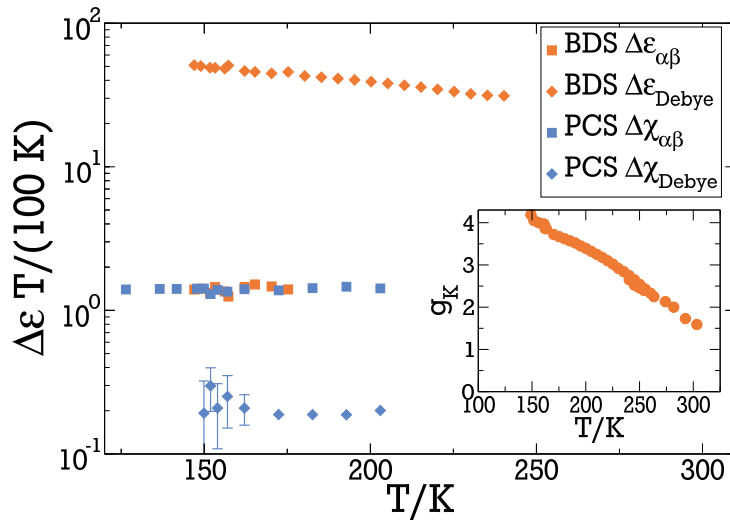


Abbildung 5.28.: Dielektrischer Verlust $\Delta\epsilon$ der Debye- und $\alpha\beta$ -Relaxationsstärke von 5M2H mit der entsprechenden Relaxationsstärke $\Delta\chi$ der PCS Daten. Der Inset zeigt den zugehörigen Kirkwood Korrelationsfaktor. Berechnet mit Gleichung (2.27).

nicht im Temperaturbereich verfügbar, linear extrapoliert. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erläutert, ist bei $g_K < 1$ die relaxierende Dipolstärke zum Beispiel durch ringförmige Strukturen reduziert, während bei $g_K > 1$ zusätzliche Dipolstärke relaxiert, die z.B. in End-zu-End-Vektor-Dipolmomenten von kettenartigen Überstrukturen erzeugt wird. Trifft dieses Bild zu, kann in 5M2H und 3M2B beobachtet werden, wie mit sinkender Temperatur die kettenartigen Strukturen immer mehr dominieren, während in 1P Ketten im gesamten Temperaturbereich vorhanden sind.

Dahingegen weist 1P1P einen schwachen Kirkwood-Faktor g_K auf. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die Phenylringe die Kettenbildung gehemmt wird. Erst bei tiefen Temperaturen werden kurze Ketten scheinbar dominant. Diese Erklärung widerspricht in Teilen der von Johari et al. [165], demzufolge es kaum Wasserstoffbrücken in 1P1P gibt, die fähig sind Kettenstrukturen zu bilden. Diese Hypothese wird im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt.

Die Stärke der Debye-Relaxationen scheint in der PCS weniger davon abzuhängen, welche Strukturen gebildet werden, sondern eher davon, ob die supramolekulare Struktur die Beweglichkeit des optischen Anisotropietensors soweit einschränkt, dass die α -Relaxation nicht alle P_2 -Korrelationen vernichtet.

Es ist deutlich erkennbar, dass ein Debye-artiger Beitrag in den PCS-Korrelationsfunktionen von 5M2H, 3M2B und 2E1B zu sehen ist. Stärke, Zeitskala und Verbreiterung des Beitrags deuten darauf hin, dass Kreuzkorrelationen eine geringe Rolle in der DDLS spielen und eher eine lokale Signatur der Kettenrelaxation gemessen wird, während bei der dielektrischen Debye-Relaxation Kreuzkorrelationen über die Fluktuationen des End-zu-End-Vektors der transient gebundenen Ketten aus Dipolmomenten dominieren. Transiente Ketten, die überwiegend geschlossene Ringe bilden, würden in der BDS ein viel schwächeres Signal verursachen, wegen der sich gegenseitig aufhebenden Dipolmomente. DDLS-Messungen an Ringstrukturen, bei denen sich der molekula-

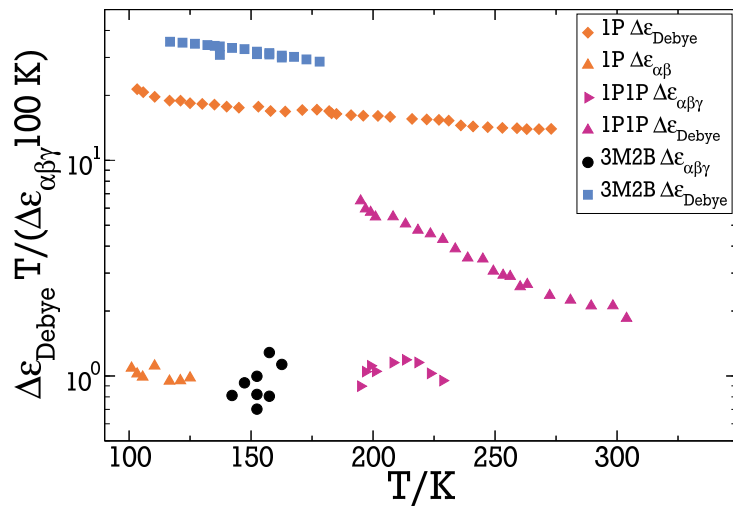


Abbildung 5.29.: Übersicht der Korrelationsstärken von 1P, 1P1P und 3M2H.

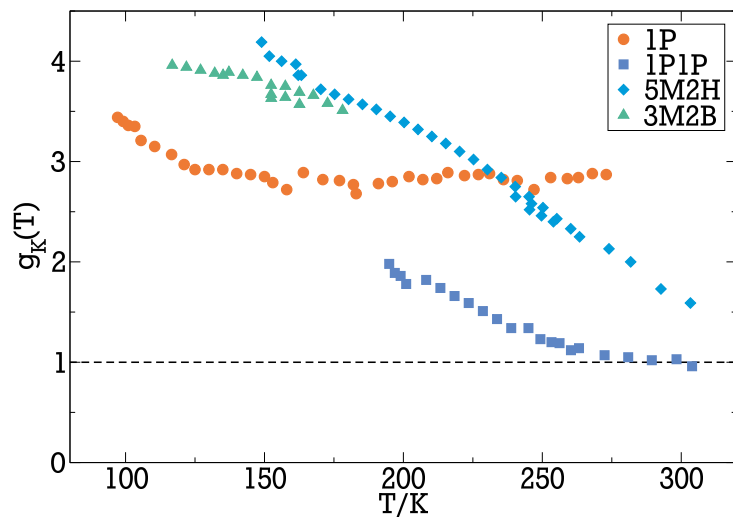


Abbildung 5.30.: Kirkwood-Faktoren in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchter Monohydroxy-Alkohole und berechnet mit Gleichung (2.27).

re Schwerpunkt (und damit der Anisotropie-Tensor des Moleküls) in der Ringstruktur befinden, könnten wiederum für die individuell eingeschränkte molekulare Reorientierung einen Beitrag liefern. Dies wäre eine interessante Gruppe von Stoffen um dieses Bild zu testen. In der BDS sollte bei einer Ringstruktur eher die Dynamik der einzelnen Moleküle reflektiert werden, während die PCS eine langsame Relaxation der Struktur zeigen sollte. In diesem beschriebenen Fall ist zu erwarten, dass sich die Dipole der Suprastruktur aufheben und den Debye-Prozess der BDS auslöschten, während in der PCS ein supramolekularer Beitrag erhalten bleiben sollte.

5.8 Diskussion von 1-Phenyl-1-Propanol

Nachdem das Verhältnis von BDS und PCS für die Mehrzahl der Monohydroxy-Alkohole klarer geworden ist und ein Verständnis für den Ursprung der supramolekularen Strukturen entwickelt wurde, können nun die PCS-Messungen von 1P1P mit Messungen aus der BDS verglichen und dahingehend überprüft werden, ob sie eine Debye-Relaxation enthalten, oder wie von Johari et al. [165] vorgeschlagen, keinen Debye-Prozess aufweisen.

Die Ausgangssituation in der BDS ist in Abbildung 5.31 für 1P1P im Temperaturbereich von 238 K bis 130 K dargestellt. Die Daten wurden mit dem Alpha Analyzer und dem Impedanz Analysator (siehe Abschnitt 2.3) im Rahmen der Proposal-Arbeit von Andreas Helbling aufgenommen [181].

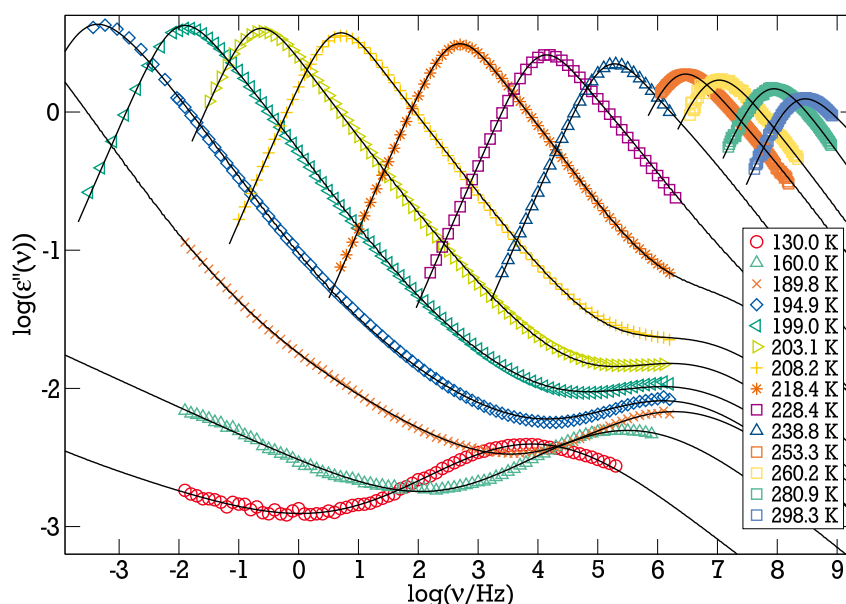


Abbildung 5.31.: BDS Spektren von 1P1P mit Anpassung der Kurven nach Gleichung (5.12).

Die 1P1P Messungen folgen nicht dem typischen Verhalten von Monohydroxy-Alkoholen in der BDS, in dem ein Debye-Prozess dominiert. Vielmehr ist in den Daten ein großer Prozess, der in der Literatur [165] als α -Prozess identifiziert wird, vorhanden. Dieser geht kontinuierlich über in einen γ -Prozess. Bei tieferen Temperaturen bildet sich zwischen dem γ -Prozess und der α -Relaxation ein HFW aus. Während der γ -Prozess in der Literatur nur teilweise aufgelöst wird, beobachteten Johari et al. [165] einen deutlichen β -Prozess an der Stelle des HFW, der in den Messungen der vorliegenden Arbeit nicht zu finden ist. Die Veröffentlichung von Johari et al. [165] legt nahe, dass dort Kristallisationsprobleme auftraten und die Autoren deshalb vermutlich sehr schnell abkühlten um diese zu vermeiden ("Quenching"). In den Experimenten dieser Arbeit konnte auch durch Quenchen mit flüssigem Stickstoff kein β -Prozess erzeugt werden. Die Daten unterscheiden sich also von denen in der Literatur dadurch, dass sie einen HFW anstelle eines β -Prozesses aufweisen.

Bevor die Daten anschließend durch ein Modell beschrieben werden, sollen die PCS-Daten im Zusammenhang mit den BDS-Daten betrachtet werden. Es stellt sich die Frage, ob der in der BDS dominierende Prozess tatsächlich der in der Literatur beschriebene α -Prozess ist, oder ob dieser auch einen Relaxationsanteil aufgrund von einer supramolekularen Struktur aufweist.

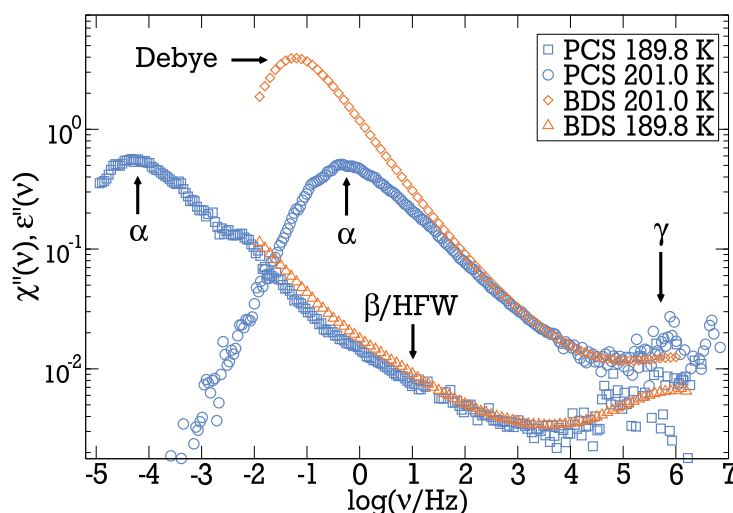


Abbildung 5.32.: Vergleich von dielektrischen- und Lichtstreuenspektren von 1P1P.

Die spektrale Form von 1P1P in PCS und BDS ist in Abbildung 5.32 bei 201 K und 190 K dargestellt. Die PCS-Spektren (blau) sind so in ihrer Stärke verschoben, dass die Suszeptibilitäten bei niedrigen Frequenzen mit den BDS-Messungen (orange) übereinstimmen. Der schmalere Peak der BDS bei niedrigen Frequenzen suggeriert, dass es sich hierbei um einen Debye-Anteil handelt, während die PCS-Messungen die α - und Sekundärrelaxation darstellen (vergleiche auch mit 1P 5.3). Nimmt man nun an, dass α - und β -Relaxation der PCS wie in der BDS identisch sind, so wie in 1P beobachtet, kann man den Debye-Beitrag in der BDS extrahieren. Dies wird auch durch den Befund eines Kirkwood-Faktors $g_K > 1$ bestärkt, der bereits in Abbildung 5.30 zu sehen war. Die Relaxationsstärke ist oberhalb von 250 K zu groß, als dass es plausibel wäre, dass keine supramolekularen Strukturen Anteil an der Relaxation haben.

Obwohl das Spektrum in der BDS damit aus vier Relaxationsbeiträgen besteht, erweisen diese sich als separierbar. Bei richtiger Wahl der Amplitude der PCS-Daten liegen die γ -Relaxation und der HFW bei einem Vergleich der Methoden oberhalb und unterhalb von T_g genau aufeinander. Diese Übereinstimmung widerspricht der Beobachtung in der Literatur, dass es einen Unterschied in der Relaxationsstärke bei einem HFW zwischen PCS und BDS gibt. Dass BDS und PCS wieder so gut übereinstimmen und keinen nachweisbaren Unterschied der Relaxationsstärken zeigen, legt nahe, dass dem HFW und der γ -Relaxation eine Großwinkelsprungbewegung zugrunde liegt. Die Prozesse sind allerdings sehr breit und der sichere Nachweis eines Faktors drei der Relaxationsstärke im relevanten Bereich mit den vielen sich beeinflussenden Prozessen schwer.

Zur Anpassung des dielektrischen Verlustes wird entgegen der Literatur auch ein Debye-Prozess in der BDS angepasst. Für die Beschreibung der Korrelationsfunktion wird der bereits erwähnte Williams-Watts-Ansatz (Gleichung (5.7)) verwendet. Als Vertei-

lung des α -Prozesses wird Gleichung (5.8) eingesetzt, die auch den HFW beschreiben kann. Die Verteilung aus Gleichung (5.6) wird für die Beschreibung der γ -Relaxation genutzt. In den Lichtstreudaten sind keine offensichtlichen Anzeichen eines Debye-Prozesses sichtbar. Es wird zunächst davon ausgegangen, dass die α -Relaxation sowie die Sekundärrelaxation gemeinsam aus der Lichtstreuung mit einem additiven, verbreiterten Debye-Prozess (KWW-Funktion, Gleichung (4.1)) in der BDS angepasst werden kann

$$\Phi(t) = \Delta\epsilon_D \exp(-(t/\tau_D)^{\beta_{\text{KWW}}}) + \Delta\epsilon_{\alpha, \text{HFW}, \gamma} \Phi_{\alpha, \text{HFW}, \gamma}(t). \quad (5.12)$$

Um eine aussagekräftige Beschreibung der Daten zu ermöglichen, wird die Form der α -Relaxation mit $\alpha = 2$ und $\beta = 0,6$ festgehalten. Dies folgt der Annahme, dass die Form der Relaxationen temperaturunabhängig erhalten bleibt, was die Literatur nahe legt [2, 13, 14] und es stellt sich die Frage, ob sich in anderen Monohydroxy-Alkoholen wieder die gleichen Breitenparameter ergeben [105]. Wie in Abbildung 5.20 gezeigt, gehört 1P1P der Reihe von Alkohole an, welche in der DDLS die selbe spektrale α -Prozess-Form aufweisen (1P, 5M2H). Weiter wurden die gleichen Parameter σ und γ des HFW sowie die Formparameter a und b des γ -Prozesses für dielektrische Spektroskopie und Lichtstreuung gewählt. Der γ -Prozess wurde mit $b = 1$ als symmetrisch angenommen, während der Breitenparameter a bei tiefen Temperaturen in der BDS freigelassen wurde und von dort zu hohen Temperaturen linear extrapoliert wurde. Diese Annahmen über die Formparameter in beiden Methoden ermöglicht die zuverlässige Bestimmung der Zeitkonstanten des α -Prozesses in der Lichtstreuung und des Debye- sowie γ -Prozesses in der dielektrischen Spektroskopie.

Abbildungen 5.31 und 5.4 zeigen, dass die Spektren in DDLS und BDS sehr gut mit dem Modell zu beschreiben sind. Hierbei wurden fünf Parameter frei angepasst, drei Parameter $\Delta\epsilon_D, \tau_D, \beta_{\text{KWW}}$ der KWW-Funktion für den Debye-Prozesses wobei $\Delta\epsilon_D = 1 - \Delta\epsilon$ ist, ein weiterer Parameter $\Delta\epsilon$ für die Normierung der Gesamtstärke und ein Parameter $\Delta\epsilon_{\alpha, \text{HFW}, \gamma}$ für die gefaltete Restrelaxation aus der PCS. Es resultiert eine leichte Verbreiterung des Debye-Prozesses mit $\beta_{\text{KWW}} = 0,9$.

Abbildung 5.33 zeigt die resultierenden Zeitkonstanten aus der DDLS- und BDS-Auswertung. Die Zeitkonstanten des γ -Prozesses wurden hierbei bei tiefen Temperaturen in der dielektrischen Spektroskopie ermittelt und mittels der Arrhenius Gleichung (5.2) zu hohen Temperaturen extrapoliert. Die Aktivierungsenergie des γ -Prozesses beträgt $\Delta E_a/k_B = 3120$ K. Dies entspricht $\Delta E_a/k_B \approx 16T_g$ bei einer Glasübergangstemperatur von 194,6 K, bestimmt durch die Temperatur bei einer α -Relaxationszeit von 100 s.

In Abbildung 5.34 sind die freien Parameter der angepassten Kurven zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass in PCS und BDS die relative Stärke $k(T)$ der γ -Relaxation zur α -Relaxation mit sinkender Temperatur stark abfällt. Bei hohen Temperaturen ist die γ -Relaxation kaum von der α -Relaxation zu trennen. Der Exponent γ des Potenzgesetzes des HFW steigt von tiefen Temperaturen her kommend an und nähert sich der Steigung des α -Prozesses. Der Breitenparameter a der γ -Relaxation folgt gut einem temperaturaktivierten Prozess und wird mit sinkender Temperatur kontinuierlich breiter.

Die Monohydroxy-Alkohole 4M2H, 2E1H und 2E1B zeigen in den vorliegenden Messungen HFW wie nach der Literatur [164] zu vermuten war. Vergleiche mit der Lite-

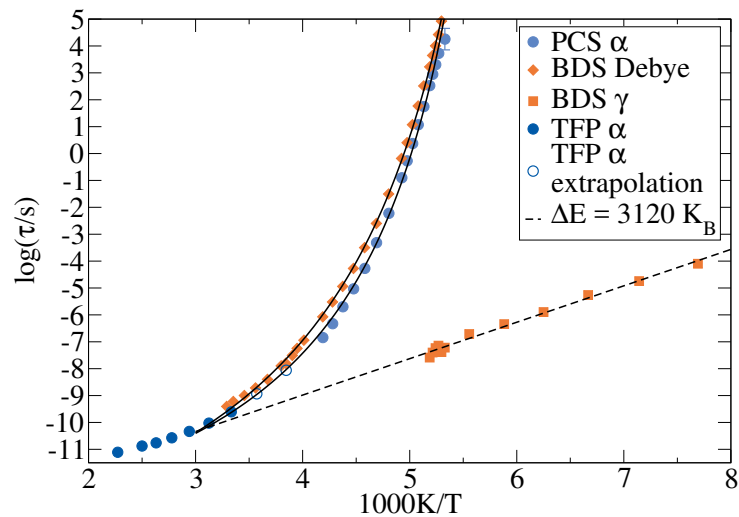


Abbildung 5.33.: Zeitkonstanten von 1P1P in BDS, PCS und TFPI mit VFT-Anpassungen der Debye- und α -Relaxation und Arrhenius Anpassung mit Aktivierungsenergie $\Delta E_a/k_B = 3120$ K.

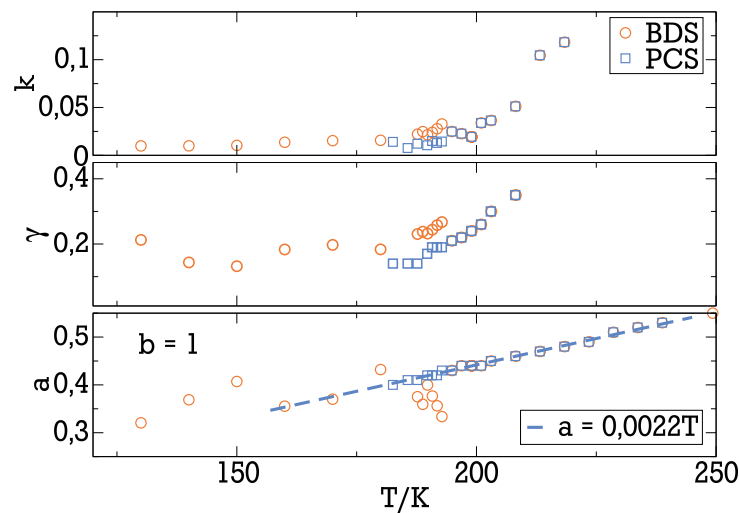


Abbildung 5.34.: Relativer Stärkeparameter $k(T)$ der γ -Relaxation, Exponent γ des Potenzgesetzes des HFW und der Breitenparameter a der γ -Relaxation. Damit sind alle Parameter dargestellt, die Einfluss auf die angepassten Funktionen haben. Die Unsicherheiten entsprechen der Streuung. Die selben Parameter wurden für die Beschreibung der PCS entnommen und für die Beschreibung der BDS festgehalten.

ratur legen nahe, dass sowohl die Relaxationsstärken als auch die Zeitkonstanten von α -Prozess und HFW gleich sind.

1P und 1P1P unterscheiden sich durch einen Phenylring, der die Masse des Moleküls verändert und die optische Anisotropie von der Alkylkette zum Phenylring verschiebt. In erster Näherung unterscheiden sich die Moleküle nur in Größe und molarer Masse. Der Phenylring hemmt die Bildung eines Debye-Prozesses, dennoch bildet 1P1P ab ca. 250 K Ketten, wie in Abschnitt 5.30 am Kirkwood-Faktor zu sehen ist. Die PCS kann mit-

tels der optischen Anisotropie in 1P und 1P1P keinen Debye-Prozess messen, da sich die optische Anisotropie nicht in der Kette befindet. Während in 1P und 1P1P sowohl in der BDS als auch in der PCS die gleiche Sekundärrelaxation beobachtet wird, zeigt 1P1P im Gegensatz zu 1P keinen β -Prozess, allerdings einen γ -Prozess. Dessen Aktivierungsenergie unterscheidet sich von derjenigen des β -Prozesses von 1P. Die α -Relaxation von 1P und 1P1P ist hingegen nicht nur in der PCS sondern nach Abzug der Debye-Relaxation auch in der BDS gleich, obwohl die optische Anisotropie in beiden Molekülen deutlich anders positioniert ist. Diese bemerkenswerten Beobachtungen müssen in ähnlichen Systemen weiter verfolgt werden, um den Ursprüngen dieser Parallelen auf den Grund zu gehen.

6 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, mit Hilfe von breitbandigen Suszeptibilitätsspektren aus PCS und BDS das Verständnis für die molekularen Prozesse in der Dynamik von Monohydroxy-Alkoholen zu verbessern. Zu diesem Zweck wurden diese Glas- und Wasserstoffbrücken-bildenden Systeme in Hinblick auf die zugrundeliegenden molekularen Mechanismen der Debye-, α - und Sekundärrelaxationen untersucht.

Um die Temperaturabhängigkeiten und die Entwicklung der spektralen Form verfolgen zu können, ist es notwendig die jeweiligen Prozesse in einem großen Zeit- und Temperaturfenster zu messen. Dies ist mit der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie (BDS) standardmäßig möglich. In der Lichtstreuung, und hier insbesondere in der "Photon Correlation Spectroscopy" (PCS), führt dies jedoch zu dem Problem, dass die größtenteils schwach streuenden Substanzen sehr kleine Sekundär- und Debye-Relaxationsstärken aufweisen. Dies erforderte zunächst eine Weiterentwicklung des Experiments, um das Zeitfenster und die Auflösung zu verbessern.

Das Zeitfenster wurde zu langen Zeiten mittels einer Kamera und der dadurch möglichen Multispeckle-PCS erweitert und ermöglicht nun auch die Messung von nichtergodischen Systemen. Hierfür wurden die Parameter der Detektionsmethode wie Abstand, "Binning" und Abbildungsoptik optimiert und Einflüsse wie Belichtungszeit und Strahlprofileigenschaften untersucht. Im Rahmen dieser apparativer Entwicklungen wurden Multispeckle-Untersuchungen an verdünnten kolloidalen Systemen durchgeführt, um das Phänomen sogenannter "Compressed Exponential Decays" (CED) zu beleuchten. Es konnte dabei gezeigt werden, wie CED durch gerichtete Bewegung aufgrund kleinster Temperaturgradienten im Streuvolumen verursacht werden können. Da das von der Kamera detektierte Streufeld Nahfeldkomponenten enthält, ist es möglich solche Konvektionseffekte zu identifizieren und unter Umständen sogar zu korrigieren. Welche Auswirkungen diese Erkenntnisse auf die Interpretation von CED haben, von denen in jüngster Zeit insbesondere im Kontext von XPCS Experimenten berichtet wurde, wird bisher noch kontrovers diskutiert.

Die Anwendbarkeit der Kamera auf molekulare Systeme wurde an 1-Phenyl-1-Propanol demonstriert und durch zusätzliche Tandem-Fabry-Perot-Interferometer-Messungen auf den gesamten für die molekulare Dynamik interessanten Frequenz-Bereich, von 10^{-5} Hz bis 10^{13} Hz erweitert.

Der zweite Aspekt apparativer Entwicklungen zielt darauf, das Signal-zu-Rauschverhältnis in der PCS zu optimieren. Um die schwachen Sekundär- und Debye-Relaxationen untersuchen zu können, wurde in vielen Schritten eine Steigerung der Auflösung erreicht. Zunächst wurden auflösungslimitierende Einflüsse wie Vibrationen und Reflexe identifiziert, deren Effekte in der Intensitätsautokorrelationsfunktion daraufhin durch eine Reihe von Maßnahmen bis auf ein Promillenniveau reduziert werden konnten. Diese Maßnahmen umfassen eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften des Aufbaus wie die korrekte Dämpfung des optischen Tisches und aller angeschlossenen Komponenten, sowie die Beseitigung von Vibrationen durch siedenden Stickstoff im Wärmetauscher des Kryostaten, die Verwendung einer Ionengetterpumpe zum Eva-

kuieren des Kryostaten, bis hin zur Behandlung indirekter Quellen von Störungen wie Einflüsse durch Temperaturschwankungen und Schall im Raum, Rückreflexe im Laser, sowie Staub im Laserstrahl.

Es konnten hierdurch erstmalig PCS-Daten nicht nur in gut streuenden Phenylalkoholen sondern auch in den schwach streuenden Monohydroxy-Alkoholen so gut aufgelöst werden, dass die Daten sinnvoll als generalisierte Suszeptibilitäten in der Frequenzdomäne dargestellt und analysiert werden konnten. Die Qualität der Daten ermöglichte die spektrale Trennung von Sekundär- und Debye-Relaxation. Die α -Relaxation konnte dabei über einen breiten Frequenz- und Temperaturbereich verfolgt werden. Hierbei ist es bemerkenswert, dass die in Gläsern übliche verbreiterte spektrale Form der α -Relaxation in 1P1P, 1P, 2E1H und 5M2H übereinstimmt und temperaturunabhängig ist. Die Verbesserung des experimentellen Aufbaus ermöglichte zudem den direkten Vergleich der Monohydroxy-Alkohol-Daten aus der PCS mit denen der BDS und enthüllt eine erstaunliche Übereinstimmung der α - und Sekundärrelaxation in beiden Methoden. Dies deutet darauf hin, dass sich die Relaxation in diesen Systemen auf Sprungprozesse zurückführen lässt. Für die Sekundärprozesse impliziert dies, dass der zugrundeliegende Mechanismus eher dem Bild der "islands of mobility" entspricht, in dem Moleküle großwinklige Sprungprozesse durchführen, jedoch mit unterschiedlichen Sprungraten.

Die Relaxation in 3M2B unterscheidet sich zwischen BDS und PCS in den Zeitkonstanten um den Faktor drei, aber nicht in der spektralen Form, was eher auf eine kontinuierliche Rotationsdiffusion als Mechanismus des α -Prozesses schließen lässt. Ob tatsächlich unterschiedliche Relaxationsmechanismen in den Substanzen vorliegen, bleibt eine offene Frage, die durch weitere Untersuchungen unter anderem mit NMR zu klären ist.

Erstmalig konnte im Rahmen der Arbeit in der PCS ein Prozess in Monohydroxy-Alkoholen aufgelöst werden, der langsamer als die α -Relaxation ist und mit der Debye-Relaxation in der BDS in Verbindung gebracht werden konnte. Die beobachteten Eigenschaften des PCS-Debye-Prozesses in 5M2H sind eine starke Verbreiterung der spektralen Form, eine schwächere Relaxationsstärke und eine um den Faktor drei schnellere Relaxationszeit im Vergleich zur BDS. In 5M2H wurde demonstriert, dass BDS- und PCS-Debye-Prozess näherungsweise die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen und bei hohen sowie niedrigen Temperaturen in beiden Methoden mit der α -Relaxation verschmelzen.

Für den Debye-Prozess ergibt sich damit das Bild, dass die BDS den End-zu-End-Dipolvektor von durch OH-Gruppen verbundenen supramolekularen Kettenstrukturen misst und damit die Dynamik der supramolekularen Gesamtstruktur erfasst. Die PCS hingegen beobachtet eine lokale Signatur dieses Prozesses und dies auch nur dann, wenn der optische Anisotropietensor so in der Kette "eingebaut" ist, dass die α -Relaxation aufgrund der Bewegungsrestriktionen durch die Kette leicht anisotrop wird und ein Teil der Korrelation erst durch Reorientierung beziehungsweise Restrukturierung der transienten Ketten zerfällt. Insgesamt konnten PCS-Debye-Prozesse in 5M2H, 3M2B und 2E1B identifiziert werden und ein Faktor drei zwischen der PCS und BDS in der Zeitkonstante der Debye-Relaxation festgestellt werden, der zum Bild einer kontinuierlichen diffusiven Reorientierung supramolekularer Strukturen passt. Inwiefern die Kollektivität der Dynamik für die Zeitskala der Debye-Relaxation eine Rolle spielt, wäre in weiteren Untersuchungen herauszufinden.

Die Komplementarität der PCS zur BDS ermöglichte sogar die getrennte Identifizierung von Debye- und α -Relaxation in der BDS bei 1-Phenyl-1-Propanol. Hier sind die Prozesse ohne die Information aus den PCS-Messungen nicht trennbar, da sie zu stark überlappen und einen einzigen Prozess suggerieren. Die Kombination ermöglicht eine Analyse der supramolekularen Struktur auch in diesen bis dahin unvollständig verstandenen BDS-Messungen und zeigt, dass die Debye-artige Relaxation lediglich durch die sterische Hinderung der Phenylringe kleiner ist.

Diese Arbeit hat an der Klasse der Monohydroxy-Alkohole demonstriert, dass die PCS, insbesondere in Kombination mit der BDS, wertvolle Beiträge zum Studium molekularer Dynamik liefern kann. Speziell für Monohydroxy-Alkohole konnte gezeigt werden, dass auch in der PCS Debye-Relaxationen beobachtet werden, die den Blickwinkel aus der BDS hervorragend ergänzen.

Durch die Weiterentwicklung der PCS-Methode könnte in Zukunft molekulare Dynamik in komplexeren, bisher nicht durch die PCS zugänglichen unterkühlten und nichtergodischen Systemen untersucht werden, wie beispielsweise in Protein-Wasser- oder Polymer-Alkohol-Mischungen. Die ersten Schritte in diese Richtung wurden im Rahmen dieser Arbeit gemacht.

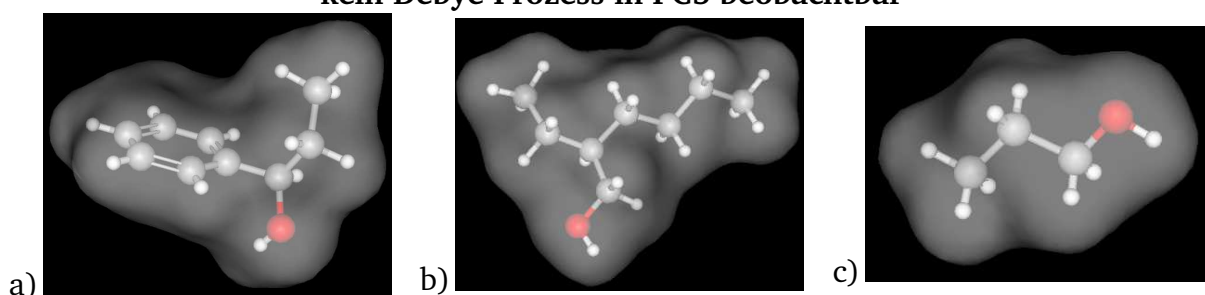


Anhang

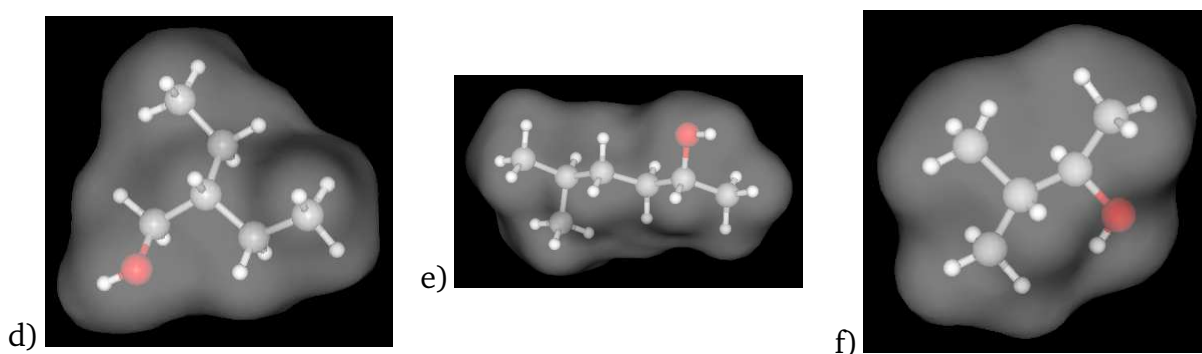
A Übersicht der Strukturen

In Abbildung A.1 sind die Strukturen und die Elektronenverteilungen, die Grundlage für die Polarisierbarkeit sind, der untersuchten Monohydroxy-Alkohole dargestellt. Die Abbildungen a-b) zeigen diejenigen, in denen kein Debye-Prozess in der PCS nachgewiesen werden konnte und die Abbildungen d-f) diejenigen, in denen ein Debye-Prozess nachgewiesen werden konnte. Für Abbildung g) ist es aufgrund der Datenlage noch nicht möglich, eine klare Aussage zu treffen ob ein Debye-Prozess in der PCS nachgewiesen werden kann.

kein Debye Prozess in PCS beobachtbar



Debye Prozess in PCS beobachtbar



Debye Prozess in PCS unklar

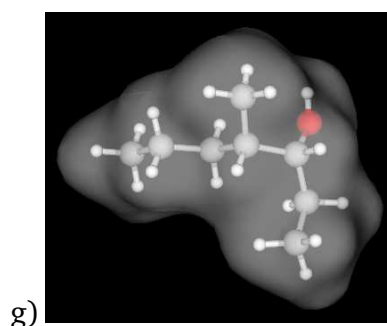


Abbildung A.1.: Polarisierbarkeiten der vermessenen Monohydroxy-alkohole: a) 1-Phenyl-1-Propanol, b) 2-Ethyl-1-Hexanol, c) 1-Propanol, d) 2-Ethyl-1-Butanol, e) 5-Methyl-2-Hexanol, f) 3-Methyl-2-Butanol, g) 4-Methyl-3-Heptanol [166]

B Weitere Daten

In diesem Abschnitt werden weitere in der PCS vermessene Daten vorgestellt. Diese waren zum Abschluss der vorliegenden Arbeit noch nicht vollständig genug um eine ausführliche Datenanalyse durchzuführen. Qualitativ konnten die Daten jedoch bereits zur Diskussion beitragen. Im Fall von 4M3H war die Auflösung der Anlage zum Zeitpunkt der Aufnahme noch nicht gut genug.

B.1 PCS und BDS Daten zu 2-Ethyl-1-Butanol

2E1B wurde ebenfalls von Bauer et al. [164] in der BDS und mit Nahinfrarotspektroskopie vermessen und zeichnete sich durch einen stark zeitlich separierten Debye-Prozess aus, der keinerlei Verbreiterung aufweist. Abbildung B.1 zeigt PCS und BDS Daten von 2E1B. Die Daten wurden bei einer Laserleistung von 500 mW und einer VH Photonenzählrate von ca. 3,5 kHz aufgenommen. Die Niederfrequenzflanke in der PCS des α -Prozesse weicht klar von einem Potenzgesetz mit Steigung eins ab. Ein sehr breiter und schwacher Debye-Prozess ist in den Daten zu sehen. In der BDS ist ein etwas langsamerer sehr viel stärker und zeitlich gut getrennter Debye-Prozess zu sehen. Die Sekundärrelaxation ist in beiden Methoden sehr ähnlich und entspricht einem HFW, da kein klarer β -Prozess separiert werden kann.

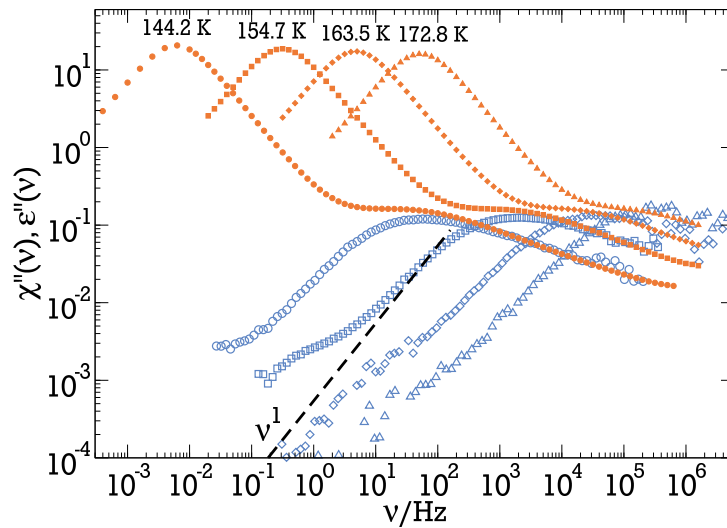


Abbildung B.1.: Die Abbildung zeigt die fouriertransformierte normierte Feldkorrelationsfunktion $g_1(t)$ von 2E1B, gemessen in der PCS, und den dielektrischen Verlust $\epsilon''(\nu)$ aus der BDS bei gleichen Temperaturen.

B.2 PCS Daten zu 2-Ethyl-1-Hexanol

2E1H ist in der dielektrischen Spektroskopie einer der meist untersuchten Monohydroxy-Alkohole, unter anderem von Arrese-Igor et al. [187]. PCS-Messungen sind in Abbildung B.2 dargestellt. Die Daten wurden mit einer Laserleistung von 500 mW mit einer resultierenden Photonenzählrate in *VH*-Geometrie von 5,5 kHz aufgenommen. Es wird kein Debye-Prozess in der PCS beobachtet, aber eine sehr breite Sekundärrelaxation, die scheinbar bei tiefen Temperatur den Ansatz einer weiteren γ -Relaxation zeigt.

Die Messungen wurden bei einem Entwicklungsstand aufgenommen, bei dem die Auflösung schon sehr gut war. Erst bei extrem schwachem Signal sind die typischen Störungen leicht sichtbar.

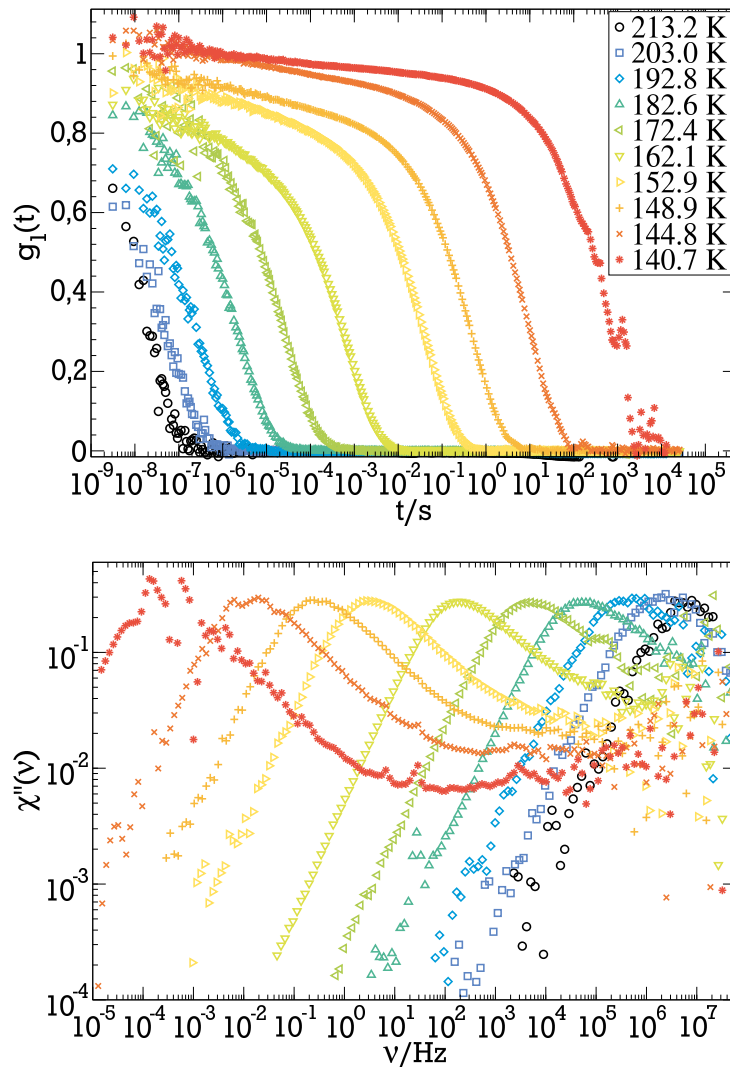


Abbildung B.2.: Die obere Abbildung zeigt normierte Feldkorrelationsfunktionen $g_1(t)$ von 2E1H gemessen in der PCS. Die untere Abbildung zeigt die fouriertransformierten Daten der oberen Abbildung.

B.3 PCS Rohdaten zu 4-Methyl-3-Heptanol

4M3H ist interessant aufgrund seines sehr schwachen Debye-Prozesses sowie eines HFW in der BDS. Es wurde ebenfalls von Bauer et al. [164] in der BDS und mit Nahinfrarotspektroskopie vermessen, aber es sind keine Lichtstreuungsmessungen bekannt. In 4M3H wurde weiter von Pawlus et al. [163] beobachtet, dass der kleine Debye-Prozess durch Erhöhung des Drucks bereits bei wenigen MPa einen wesentlich stärkeren, langsameren und zeitlich besser separierten Debye-Prozess ausbildet. In der PCS wurde 4M3H im Temperaturbereich zwischen 196,2 K und 162,5 K, bei einer Laserleistung von 500 mW in der Messingzelle mit planaren entspiegelten Fenstern (siehe Abbildung 3.10 c)) vermessen. Die resultierende Photonenzählrate lag in *VH*-Geometrie bei 3,7kHz. Die von 4M3H aufgenommenen unbearbeiteten Intensitätskorrelationsfunktionen $g_2(t) - 1$ sind in Abbildung B.3 oben dargestellt und die dazugehörigen fouriertransformierten Funktionen in der unteren Abbildung.

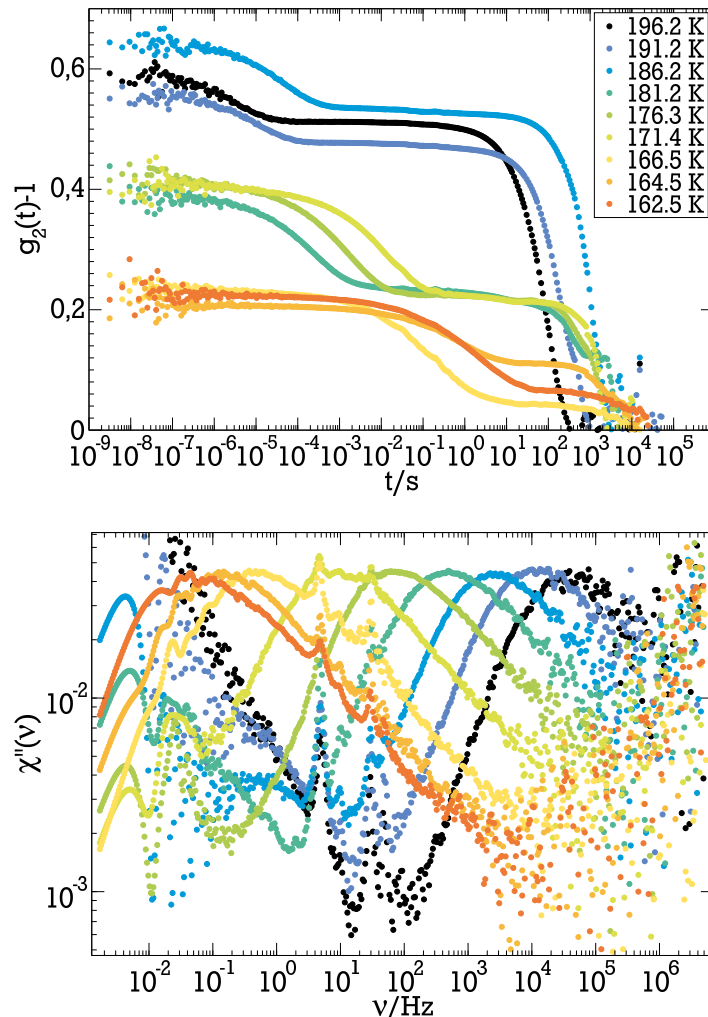


Abbildung B.3.: Die obere Abbildung zeigt unbearbeitete Intensitätskorrelationsfunktionen $g_2(t) - 1$ von 4M3H gemessen in der PCS. Die untere Abbildung zeigt die Fouriertransformierten Daten der oberen Abbildung.

Die unbearbeiteten Korrelationsfunktionen sind zu einem Zeitpunkt aufgenommen zu dem die Anlage bereits zuverlässig Monohydroxy-Alkohole messen konnte, aber noch mit nicht so guter Auflösung wie zum Ende der Arbeit. Die Artefakte in der Messung erschweren die Auswertung möglicher Debye-Relaxationen deutlich. Auch das Intercept wird noch durch diverse Artefakte stark verfälscht.

Ein Spektrum von 4M3H ist in Abbildung B.4 mit digitalisierten BDS-Messdaten aus Bauer et al. [164] dargestellt. Die Daten zeigen trotz ihrer oberflächlichen Betrachtung, dass die PCS die gleiche spektrale Form wie die BDS aufweist, mit Ausnahme der Debye-Relaxation.

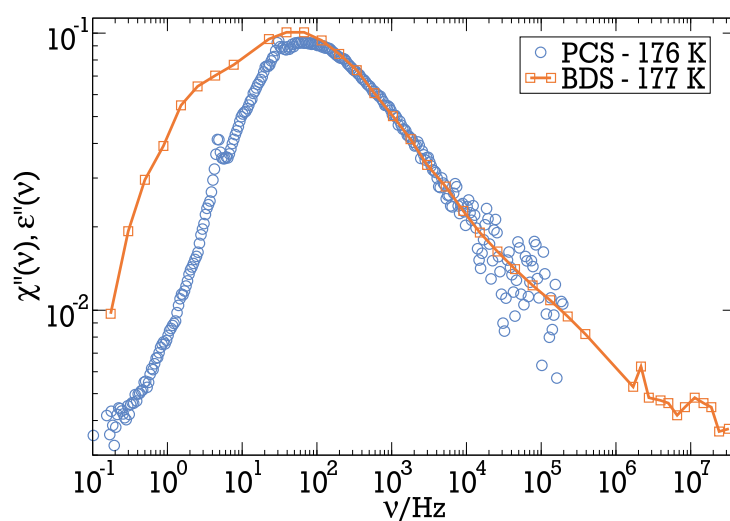


Abbildung B.4.: Vergleich von dielektrischen- und Lichtstreu-Spektren von 4M3H.

C Publikationen des Autors

Liste der publizierten Veröffentlichungen in peer-reviewed Journalen und Buchbeiträge:

1. J Gabriel, OV Petrov, Y Kim, SW Martin und M Vogel. »Lithium ion dynamics in Li₂S+GeS₂+GeO₂ glasses studied using ⁷Li NMR field-cycling relaxometry and line-shape analysis«. In: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 70 (2015), S. 53–62
2. J Gabriel, T Blochowicz und B Stühn. »Compressed exponential decays in correlation experiments: The influence of temperature gradients and convection«. In: *J. Chem. Phys.* 142.10 (2015), S. 104902
3. F Pabst, J Gabriel, P Weigl und T Blochowicz. »Molecular dynamics of supercooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy«. In: *Chem. Phys.* 494 (2017), S. 103–110
4. J Gabriel, F Pabst und T Blochowicz. »Debye-Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering«. In: *J. Phys. Chem. B* 121.37 (Sep. 2017), S. 8847–8853
5. J Gabriel, F Pabst, A Helbling, T Böhmer und T Blochowicz. »Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on Molecular Reorientation in Supercooled Liquids.« In: *The Scaling of Relaxation Processes*. Hrsg. von A Loidel und F Krämer. Springer, 2018
6. J Gabriel, F Pabst, A Helbling, T Böhmer und T Blochowicz. »Nature of the Debye-Process in Monohydroxy Alcohols: 5-Methyl-2-Hexanol Investigated by Depolarized Light Scattering and Dielectric Spectroscopy«. In: *Phys. Rev. Lett.* 121 (3 Juli 2018), S. 035501

Liste der Vorträge auf Konferenzen (nur englischsprachige):

1. DPG Tagung Regensburg (2013)
2. NMRCM St. Petersburg (2013)
3. 8. IDMRCS Polen (2017)

Liste von Posterbeiträgen:

1. DPG Tagung Dresden (2014)
2. IDMRCS 8 Polen (2017)

D Curriculum Vitae

Universitäre Bildung

- | | |
|------------------|---|
| 10/2013 - 2018 | Dissertation an der TU Darmstadt |
| Thesis | Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung
an Monohydroxy-Alkoholen |
| Betreuer | Priv. Doz. Dr. Blochowicz |
| 4/2010 - 6/2013 | Masterstudium an der TU Darmstadt |
| Thesis | ^7Li -NMR-Messungen
an $\text{Li}_2\text{S} + \text{GeS}_2 + \text{GeO}_2$ Systemen |
| Betreuer | Prof. Dr. Vogel |
| 10/2007 - 3/2010 | Bachelorstudium an der TU Darmstadt |
| Thesis | Probenerzeugung von und ^2H -NMR Untersuchungen
an Ammoniak-Hydraten |
| Betreuer | Prof. Dr. Fujara |

Beruflicher Werdegang

- | | |
|------------------|---|
| 10/2013 - 2018 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Technische Universität Darmstadt, Institut für Festkörper Physik |
| 4/2003 - 1/2004 | Zivildienstleistender in der VHS Taunusstein-Hahn |
| 6/2002 - 9/2002 | IT-Systemelektroniker
bei com_ware [application & more] Inh. Axel Alberti |
| 11/1999 - 6/2002 | Ausbildung zum IT Systemelektroniker
bei der Firma com_ware [application & more] Inh. Axel Alberti |

Schulbildung

- | | |
|-------------|---|
| 2004 - 2007 | Allgemeine Hochschulreife, Hessenkolleg Wiesbaden |
| 1993 - 1999 | Mittlere Reife, Gesamtschule Aarbergen Michelbach |

E Danksagung

Nach fünf Jahren Arbeit möchte ich an dieser Stelle allen danken, die mich bis hierher unterstützt haben!

An erster Stelle möchte ich natürlich ein riesiges Dankeschön an Priv. Doz. Dr. Thomas Bochowicz richten, der mir ein spannendes Forschungsfeld zur Verfügung gestellt hat und mich stets hervorragend in allem unterstützt hat. Unsere Diskussionen waren stets sehr hilfreich, bereichernd und erheiternd.

Ein großes Danke auch an Prof. Dr. Stühn für seine Unterstützung während meiner Arbeit. Weiter auch vielen Dank an Harald Hartig, der meine vielen Umbauideen stets mit seiner Kreativität zu einer guten Umsetzung geführt hat.

Es war mir eine große Freude mit meiner Arbeitsgruppe zusammenzuarbeiten. Unter anderem danke ich Florian, Peter, Till, Lukas und Andreas für die gute Zeit und eine kreative sowie freundschaftliche Atmosphäre, in der sich mit viel Freude und Herz an unseren Ideen arbeiten ließ.

Ich bin dankbar für alle guten kollegialen und freundschaftlichen Begegnungen im Festkörperphysik Institut mit den Fujaras, Vögeln und Stühns, insbesondere Kerstin und Christina.

Ein großer Dank auch an alle, die mir durch Korrekturlesen beigestanden haben: Dominik, Maleen, Sarah, Till, Florian, Timo und Ingo – euch gilt mein herzlichster Dank.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Freunden für die Unterstützung und Freude, die ihr mir auf meinem bisherigen Weg habt zuteil werden lassen. Meiner Familie danke ich dafür, dass sie mich so gestärkt und unterstützt hat, damit mir möglich wurde das zu tun, was ich mir gewünscht habe; neugierig sein, die Welt kennen lernen und besser verstehen – Danke euch hierfür!

Literatur

- [1] HZ Cummins u. a. »Dynamics of supercooled liquids and glasses: Comparison of experiments with theoretical predictions«. In: *Z. Phys. B Condens. Mat.* 103 (1997), S. 501–519.
- [2] B Schmidtke, N Petzold, R Kahlau und EA Rössler. »Reorientational dynamics in molecular liquids as revealed by dynamic light scattering: From boiling point to glass transition temperature«. In: *J. Chem. Phys.* 139.8 (2013), S. 084504.
- [3] C Gainaru u. a. »Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols«. In: *Phys. Rev. Lett.* 105.25 (Dez. 2010).
- [4] C Gainaru u. a. »Shear-Modulus Investigations of Monohydroxy Alcohols: Evidence for a Short-Chain-Polymer Rheological Response«. In: *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), S. 098301.
- [5] P Sillrén, J Swenson, J Mattsson, D Bowron und A Matic. »The temperature dependent structure of liquid 1-propanol as studied by neutron diffraction and EPSR simulations«. In: *J. Chem. Phys.* 138.21 (Juni 2013).
- [6] R Böhmer, C Gainaru und R Richert. »Structure and dynamics of monohydroxy alcohols-Milestones towards their microscopic understanding, 100 years after Debye«. In: *Phys. Rep.* 545.4 (Dez. 2014), S. 125–195.
- [7] J Gabriel, F Pabst und T Blochowicz. »Debye-Process and β -Relaxation in 1-Propanol Probed by Dielectric Spectroscopy and Depolarized Dynamic Light Scattering«. In: *J. Phys. Chem. B* 121.37 (Sep. 2017), S. 8847–8853.
- [8] J Gabriel, F Pabst, A Helbling, T Böhmer und T Blochowicz. »Nature of the Debye-Process in Monohydroxy Alcohols: 5-Methyl-2-Hexanol Investigated by Depolarized Light Scattering and Dielectric Spectroscopy«. In: *Phys. Rev. Lett.* 121 (3 Juli 2018), S. 035501.
- [9] P Lunkenheimer, U Schneider, R Brand und A Loidl. »Glassy dynamics«. In: *Contemp. Phys.* 41.1 (2000), S. 15–36.
- [10] LC Pardo, P Lunkenheimer und A Loidl. »Dielectric spectroscopy in benzophenone: The β -relaxation and its relation to the mode-coupling Cole-Cole peak«. In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), 030502(R).
- [11] M Köhler, P Lunkenheimer, Y Goncharov, R Wehn und A Loidl. »Glassy dynamics in mono-, di- and tri-propylene glycol: From the α - to the fast β -relaxation«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010), S. 529–534.
- [12] T Blochowicz, A Brodin und EA Rössler. »Evolution of the Dynamic Susceptibility in Supercooled Liquids and Glasses«. In: *Adv. Chem. Phys.* 133 (2006). Hrsg. von YP Kalmykov und WT Coffey, S. 127–256.
- [13] N Petzold und EA Rössler. »Light scattering study on the glass former o-terphenyl«. In: *J. Chem. Phys.* 133.12 (2010), S. 124512.

-
- [14] N Petzold u. a. »Evolution of the dynamic susceptibility in molecular glass formers: Results from light scattering, dielectric spectroscopy, and NMR«. In: *J. Chem. Phys.* 138.12 (2013), 12A510.
 - [15] GP Johari und M Goldstein. »Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules«. In: *J. Chem. Phys.* 53.6 (Sep. 1970), S. 2372–2388.
 - [16] GP Johari. »Glass Transition and Secondary Relaxations in Molecular Liquids and Crystals«. In: *Annals of the N. Y. Acad. Sci.* 279 (1976), S. 117–140.
 - [17] G Johari. »Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 307-310 (2002), S. 317–325.
 - [18] M Vogel und E Rössler. »On the Nature of Slow β -Process in Simple Glass Formers: A ^2H NMR Study«. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 4285–4287.
 - [19] OE Kalinovskaya und JK Vij. »The exponential dielectric relaxation dynamics in a secondary alcohol's supercooled liquid and glassy states«. In: *J. Chem. Phys.* 112.7 (2000), S. 3262–3266.
 - [20] LP Singh und R Richert. »Watching Hydrogen-Bonded Structures in an Alcohol Convert from Rings to Chains«. In: *Phys. Rev. Lett.* 109.16 (Okt. 2012).
 - [21] M Bee. *Quasielastic Neutron Scattering*. Bristol: Adam Hilger, 1988.
 - [22] BJ Berne und R Pecora. *Dynamic Light Scattering*. New York: Wiley, 1976.
 - [23] JP Hansen und IR McDonald. *Theory of Simple Liquids*. London, New York: Academic Press, 1976.
 - [24] HB Callen und TA Welton. »Irreversibility and generalized noise«. In: *Phys. Rev.* 83.1 (1951), S. 34–40.
 - [25] LNG Filon. »III.—On a Quadrature Formula for Trigonometric Integrals«. In: *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* 49 (1930), S. 38–47.
 - [26] BJ Berne und R Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics (Dover Books on Physics)*. Unabridged. Dover Publications, Aug. 2000.
 - [27] AJF Siegert. »On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers«. In: *MIT Rad. Lab. Rep.* 465 (1943), S. 1–14.
 - [28] HZ Cummins, G Li, W Du, RM Pick und C Dreyfus. »Origin of depolarized light scattering in supercooled liquids: Orientational fluctuation versus induced scattering mechanisms«. In: *Phys. Rev. E* 53 (1 1996), S. 896–904.
 - [29] A Patkowski, W Steffen, H Nilgens, EW Fischer und R Pecora. »Depolarized dynamic light scattering from three low molecular weight glass forming liquids: A test of the scattering mechanism«. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), S. 8401.
 - [30] J Gabriel, F Pabst, A Helbling, T Böhmer und T Blochowicz. »Depolarized Dynamic Light Scattering and Dielectric Spectroscopy: Two Perspectives on Molecular Reorientation in Supercooled Liquids.« In: *The Scaling of Relaxation Processes*. Hrsg. von A Loidel und F Krämer. Springer, 2018.

-
- [31] NV Surovtsev, JAH Wiedersich, VN Novikov, E Rössler und AP Sokolov. »Light-scattering spectra of fast relaxation in glasses«. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 14888.
 - [32] J Gapiński u. a. »Spectrum of fast dynamics in glass forming liquids: Does the “knee” exist?«. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), S. 2312.
 - [33] HC Barshilia, G Li, GQ Shen und HZ Cummins. »Depolarized light scattering spectroscopy of $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$: A reexamination of the “knee”«. In: *Phys. Rev. E* 59 (1999), S. 5625.
 - [34] SH Glarum. »Dielectric relaxation of polar liquids«. In: *J. Chem. Phys.* 33.5 (1960), S. 1371–1375.
 - [35] RH Cole. »Correlation function theory of dielectric relaxation«. In: *J. Chem. Phys.* 42.2 (1965), S. 637–643.
 - [36] E Fatuzzo und P Mason. »A theory of dielectric relaxation in polar liquids«. In: *Proc. Phys. Soc.* 90.3 (1967), S. 741.
 - [37] CJF Böttcher und P Bordewijk. *Theory of Electric Polarization II: Dielectrics in time-dependent fields*. Amsterdam, London, New York: Elsevier, 1978.
 - [38] G Williams. »Use of the dipole correlation function in dielectric relaxation«. In: *Chem. Rev.* 72.1 (1972), S. 55–69.
 - [39] JG Kirkwood. »The Dielectric Polarization of Polar Liquids«. In: *J. Chem. Phys.* 7 (1939), S. 911.
 - [40] H Fröhlich. *Theory of Dielectrics*. Oxford: Clarendon Press, 1958.
 - [41] G Williams, M Cook und PJ Hains. »Molecular Motion in Amorphous Polymers«. In: *J. Chem. Soc.: Farad. Trans. II* 68 (1972), S. 1045–1050.
 - [42] H Fröhlich. »Theory of Dielectrics«. In: *Oxford Univ. Press* (1949).
 - [43] C Böttcher, O Van Belle, P Bordewijk, A Rip und DD Yue. »Theory of electric polarization«. In: *J. Electrochem. Soc.* 121.6 (1974), S. 211C–211C.
 - [44] H Wagner und R Richert. »Equilibrium and non-equilibrium type β -relaxations: d-sorbitol versus o-terphenyl«. In: *J. Phys. Chem. B* 103.20 (1999), S. 4071–4077.
 - [45] R Wipf, S Jaksch und B Stühn. »Dynamics in water-AOT-n-decane microemulsions with poly (ethylene glycol) probed by dielectric spectroscopy«. In: *Colloid Polym. Sci.* 288.5 (2010), S. 589–601.
 - [46] FI Mopsik. »Precision Time-Domain Dielectric Spectrometer«. In: *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984), S. 79.
 - [47] A Rivera, T Blochowicz, C Gainaru und EA Rössler. »Spectral response from modulus time domain data of disordered materials«. In: *Journal of Applied Physics* 96.10 (2004), S. 5607–5612.
 - [48] F Pabst. »Molecular dynamics of ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy«. Master Theses. TU Darmstadt, 2017.
 - [49] F Pabst. (unveröffentlicht). Diss. TU Darmstadt.

-
- [50] T Blochowicz, A Kudlik, S Benkhof, J Senker, E Rössler und G Hinze. »The spectral density in simple organic glassformers: Comparison of dielectric and spin-lattice relaxation«. In: *J. Chem. Phys.* 110.24 (1999), S. 12011–12022.
- [51] MJ Lebon, C Dreyfus, Y Guissani, RM Pick und HZ Cummins. »Light scattering and dielectric susceptibility spectra of glassforming liquids«. In: *Z. Phys. B* 103.3-4 (1997), S. 433–439.
- [52] A Brodin, R Bergman, J Mattsson und EA Rössler. »Light Scattering and Dielectric Manifestations of Secondary Relaxations in Molecular Glassformers«. In: *Eur. Phys. J. B* 36 (2003), S. 349–357.
- [53] A Brodin und EA Rössler. »Depolarized Light Scattering Study of Glycerol«. In: *Eur. Phys. J. B* 44.1 (2005), S. 3–14.
- [54] MR Battaglia, TI Cox und PA Madden. »The orientational correlation parameter for liquid CS₂, C₆H₆ and C₆F₆«. In: *Molecular Physics* 37.5 (1979), S. 1413–1427.
- [55] P Madden und D Kivelson. »A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena«. In: *Adv. Chem. Phys.* 56 (1984), S. 467.
- [56] H Weingärtner, H Nadolny, A Oleinikova und R Ludwig. »Collective contributions to the dielectric relaxation of hydrogen-bonded liquids«. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 11692.
- [57] PM de Molina, F Alvarez, B Frick, A Wildes, A Arbe und J Colmenero. »Investigation of the dynamics of aqueous proline solutions using neutron scattering and molecular dynamics simulations«. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.40 (2017), S. 27739–27754.
- [58] E Bartsch, V Frenz, S Kirsch, W Schärfl und H Sillescu. »Multi-speckle autocorrelation spectroscopy - a new strategy to monitor ultraslow dynamics in dense and nonergodic media«. In: *Optical Methods and Physics of Colloidal Dispersions*. Hrsg. von T Palberg und M Ballauff. Bd. 104. Progress in Colloid & Polymer Science. Steinkopff, 1997, S. 40–48.
- [59] A Duri, DA Sessoms, V Trappe und L Cipelletti. »Resolving Long-Range Spatial Correlations in Jammed Colloidal Systems Using Photon Correlation Imaging«. In: *Phys. Rev. Lett.* 102.8 (Feb. 2009), S. 085702+.
- [60] H Bissig, S Romer, L Cipelletti, V Trappe und P Schurtenberger. »Intermittent dynamics and hyper-aging in dense colloidal gels«. In: *PhysChemComm* 6.5 (2003), S. 21–23.
- [61] A Duri, P Ballesta, L Cipelletti, H Bissig und V Trappe. »Fluctuations and noise in time-resolved light scattering experiments: measuring temporally heterogeneous dynamics«. In: *Fluctuations and Noise in Materials*. Hrsg. von D Popovic, MB Weissman und ZA Racz. Maspalomas, Gran Canaria Island, Spain: SPIE, Mai 2004, S. 165–176.
- [62] JKG Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids, Volume 2 (Studies in Interface Science)*. Elsevier Science, Juni 1996.

-
- [63] APY Wong und P Wiltzius. »Dynamic light scattering with a CCD camera«. In: *Rev. Sci. Instrum.* 64.9 (Sep. 1993), S. 2547–2549.
 - [64] Virgile, F Lequeux und DJ Pine. »Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics«. In: *Rev. Sci. Instrum.* 73.6 (März 2002), S. 2336–2344.
 - [65] GD Patterson. »Photon correlation spectroscopy of bulk polymers«. In: *Light Scattering from Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983, S. 125–159.
 - [66] R Bandyopadhyay, AS Gittings, SS Suh, PK Dixon und DJ Durian. »Speckle-visibility spectroscopy: A tool to study time-varying dynamics«. In: *Review of Scientific Instruments* 76.9 (Sep. 2005), S. 093110.
 - [67] S Kirsch, V Frenz, W Schärfl, E Bartsch und H Sillescu. »Multispeckle auto-correlation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes«. In: *J. Chem. Phys.* 104.4 (Jan. 1996), S. 1758–1761.
 - [68] A Madsen, RL Leheny, H Guo, M Sprung und O Czakkel. »Beyond simple exponential correlation functions and equilibrium dynamics in x-ray photon correlation spectroscopy«. In: *New J. Phys.* 12.5 (2010), S. 055001.
 - [69] L Cipelletti und DA Weitz. »Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator«. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70.8 (Aug. 1999), S. 3214–3221.
 - [70] LGB Bremer, L Deriemaeker, R Finsy, E Gelade und JGH Joosten. »Fiber optic dynamic light scattering, neither homodyne nor heterodyne«. In: *Langmuir* 9.8 (Aug. 1993), S. 2008–2014.
 - [71] F Pabst, J Gabriel, P Weigl und T Blochowicz. »Molecular dynamics of super-cooled ionic liquids studied by light scattering and dielectric spectroscopy«. In: *Chem. Phys.* 494 (2017), S. 103–110.
 - [72] S Schramm. »Konzentrationsfluktuationen und molekulare Dynamik in binären Glasbildnern«. Diss. TU Darmstadt, Institut für Festkörperphysik, Mai 2011.
 - [73] T Blochowicz, E Gouirand, S Schramm und B Stühn. »Density and Confinement Effects of Glass Forming m-Toluidine in Nanoporous Vycor Investigated by Depolarized Dynamic Light Scattering«. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), S. 114501.
 - [74] L Cipelletti und L Ramos. »Slow dynamics in glasses, gels and foams«. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7.3-4 (Aug. 2002), S. 228–234.
 - [75] JG Joosten, ET Geladé und PN Pusey. »Dynamic light scattering by nonergodic media: Brownian particles trapped in polyacrylamide gels.« In: *Phys. Rev. A* 42.4 (Aug. 1990), S. 2161–2175.
 - [76] PN Pusey und W Van Megen. »Dynamic light scattering by non-ergodic media«. In: *Physica A* 157.2 (Juni 1989), S. 705–741.
 - [77] L Cipelletti, H Bissig, V Trappe, P Ballesta und S Mazoyer. »Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics«. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15.1 (Jan. 2003), S257–S262.

-
- [78] L Cipelletti u. a. »Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter«. In: *Faraday Disc.* 123 (2003), S. 237–251.
- [79] DE Masri, M Pierno, L Berthier und L Cipelletti. »Ageing and ultra-slow equilibration in concentrated colloidal hard spheres«. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 17.45 (Nov. 2005), S3543–S3549.
- [80] S Mazoyer, L Cipelletti und L Ramos. »Direct-space investigation of the ultraslow ballistic dynamics of a soft glass«. In: *Phys. Rev. E* 79.1 (Sep. 2008).
- [81] RL Leheny. »XPCS: Nanoscale motion and rheology«. In: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 17.1 (Feb. 2012), S. 3–12.
- [82] R Hernández, A Nogales, M Sprung, C Mijangos und TA Ezquerra. »Slow dynamics of nanocomposite polymer aerogels as revealed by X-ray photocalorrelation spectroscopy (XPCS)«. In: *J. Chem. Phys.* 140.2 (Jan. 2014), S. 024909+.
- [83] R Angelini, L Zulian, A Fluerasu, A Madsen, G Ruocco und B Ruzicka. »Dichotomic aging behaviour in a colloidal glass«. In: *Soft Matter* 9.46 (2013), S. 10955–10959.
- [84] S Schramm, T Blochowicz, E Gouirand, R Wipf, B Stühn und Y Chushkin. »Concentration fluctuations in a binary glass former investigated by x-ray photon correlation spectroscopy«. In: *J. Chem. Phys.* 132.22 (Juni 2010), S. 224505.
- [85] B Ruta, G Baldi, G Monaco und Y Chushkin. »Compressed correlation functions and fast aging dynamics in metallic glasses«. In: *J. Chem. Phys.* 138.5 (Feb. 2013), S. 054508.
- [86] C Caronna, Y Chushkin, A Madsen und A Cupane. »Dynamics of Nanoparticles in a Supercooled Liquid«. In: *Phys. Rev. Lett.* 100.5 (Feb. 2008), S. 055702.
- [87] H Guo u. a. »Nanoparticle Motion within Glassy Polymer Melts«. In: *Phys. Rev. Lett.* 102.7 (7 Feb. 2009), S. 075702.
- [88] JP Bouchaud und E Pitard. »Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels«. In: *The European Physical Journal E* 6.3 (Nov. 2001), S. 231–236.
- [89] DP Chowdhury, CM Sorensen, TW Taylor, JF Merklin und TW Lester. »Application of photon correlation spectroscopy to flowing Brownian motion systems«. In: *Appl. Opt.* 23.22 (1984), S. 4149–4154.
- [90] AB Leung, KI Suh und RR Ansari. »Particle-size and velocity measurements in flowing conditions using dynamic light scattering.« In: *Appl. Opt.* 45.10 (Apr. 2006), S. 2186–2190.
- [91] OD Parashchuk, TV Laptinskaya, MS Ananieva und DY Paraschuk. »Hyperdiffusive dynamics in conjugated polymer blends and fullerene absorbing solutions«. In: *Soft Matter* 7.12 (2011), S. 5585–5594.
- [92] BJ Ackerson und NA Clark. »Dynamic light scattering at low rates of shear«. In: *J. Phys. France* 42.7 (1981), S. 929–936.
- [93] S Busch, T Jensen, Y Chushkin und A Fluerasu. »Dynamics in shear flow studied by X-ray Photon Correlation Spectroscopy«. In: *Eur. Phys. J. E* 26.1-2 (2008), S. 55–62.

-
- [94] A Fluerasu, A Moussaïd, P Falus, H Gleyzolle und A Madsen. »X-ray photon correlation spectroscopy under flow«. In: *J. Synchrotron Rad.* 15.4 (Juli 2008), S. 378–384.
 - [95] A Fluerasu, P Kwasniewski, C Caronna, F Destremaut, JB Salmon und A Madsen. »Dynamics and rheology under continuous shear flow studied by x-ray photon correlation spectroscopy«. In: *New J. Phys.* 12.3 (März 2010), S. 035023+.
 - [96] L Cipelletti, G Brambilla, S Maccarrone und S Caroff. »Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging«. In: *Opt. Express* 21.19 (2013), S. 22353–22366.
 - [97] TW Taylor und CM Sorensen. »Gaussian beam effects on the photon correlation spectrum from a flowing Brownian motion system«. In: *Appl. Opt.* 25.14 (1986), S. 2421–2426.
 - [98] L Cipelletti und L Ramos. »Thermophoresis: moving particles with thermal gradients«. In: *Soft Matter* 4.9 (2008), S. 1740–1744.
 - [99] M Braibanti, D Vigolo und R Piazza. »Does Thermophoretic Mobility Depend on Particle Size?«. In: *Phys. Rev. Lett.* 100.10 (März 2008).
 - [100] M Manfredini u. a. »Kinematic Viscosities of Binary Liquid Mixtures of 2-Butanone with 1,2-Propanediol«. In: *J. Solution Chem.* 31.3 (2002), S. 235–252.
 - [101] HA Zarei, S Asadi und H Iloukhani. »Temperature dependence of the volumetric properties of binary mixtures of (1-propanol, 2-propanol and 1,2-propanediol) at ambient pressure (81.5 kPa)«. In: *J. Mol. Liq.* 141.1-2 (Mai 2008), S. 25–30.
 - [102] KL Ngai, P Lunkenheimer, C León, U Schneider, R Brand und A Loidl. »Nature and properties of the Johari–Goldstein β -relaxation in the equilibrium liquid state of a class of glass-formers«. In: *J. Chem. Phys.* 115.3 (2001), S. 1405–1413.
 - [103] T Blochowicz, C Gainaru, P Medick, C Tschirwitz und EA Rössler. »The dynamic susceptibility in glass forming molecular liquids: The search for universal relaxation patterns II«. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), S. 134503.
 - [104] JE Anderson und R Ullman. »Molecular Relaxation in a Fluctuating Environment«. In: *J. Chem. Phys.* 47.6 (Sep. 1967), S. 2178–2184.
 - [105] M Paluch, J Knapik, Z Wojnarowska, A Grzybowski und KL Ngai. »Universal Behavior of Dielectric Responses of Glass Formers: Role of Dipole-Dipole Interactions«. In: *Phys. Rev. Lett.* 116 (2 Jan. 2016), S. 025702.
 - [106] R Richert. »Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time«. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), R703–R738.
 - [107] MD Ediger. »Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids«. In: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 51 (2000), S. 99.
 - [108] H Sillescu. »Heterogeneity at the glass transition: a review«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999), S. 81–108.

-
- [109] R Böhmer, KL Ngai, CA Angell und DJ Plazek. »Non-Exponential Relaxations in Strong and Fragile Glass Formers«. In: *J. Chem. Phys.* 99.5 (1993), S. 4201–4209.
- [110] SC Glotzer. »Spatially heterogeneous dynamics in liquids: insights from simulation«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000), S. 342–355.
- [111] T Blochowicz und EA Rössler. »Non-Resonant Dielectric Hole Burning in Neat and Binary Organic Glass Formers«. In: *J. Chem. Phys.* 122.22 (2005), S. 224511.
- [112] T Blochowicz, C Tschirwitz, S Benkhof und EA Rössler. »Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns«. In: *J. Chem. Phys.* 118.16 (2003), S. 7544–7555.
- [113] HB Yu, R Richert und K Samwer. »Structural rearrangements governing Johari-Goldstein relaxations in metallic glasses«. In: *Science Advances* 3.11 (2017), e1701577.
- [114] G Fytas. »Relaxation processes in amorphous poly(cyclohexyl methacrylate) in the rubbery and glassy state studied by photon correlation spectroscopy«. In: *Macromolecules* 22.1 (1989), S. 211–215.
- [115] T Blochowicz, SA Lusceac, PG and S. Schramm und B Stühn. »Two glass transitions and secondary relaxations of methyl-tetrahydrofuran in a binary mixture«. In: *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), S. 1623–1637.
- [116] HB Yu, WH Wang und K Samwer. »The β relaxation in metallic glasses: an overview«. In: *Materials Today* 16.5 (2013), S. 183–191.
- [117] NG McCrum, BE Read und G Williams. »Anelastic and dielectric effects in polymeric solids«. In: (1967).
- [118] L Wu. »Relaxation mechanisms in a benzyl chloride–toluene glass«. In: *Phys. Rev. B* 43.12 (1991), S. 9906.
- [119] F Garwe. »F. Garwe, A. Schönhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schröter, and E. Donth, *Macromolecules* 29, 247 (1996).« In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 247.
- [120] A Kudlik, S Benkhof, T Blochowicz, C Tschirwitz und E Rössler. »The Dielectric Response of Simple Organic Glass Formers«. In: *J. Mol. Struct.* 479 (1999), S. 201–218.
- [121] F Kremer und A Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2003.
- [122] C Gainaru, R Kahlau, EA Rössler und R Böhmer. »Evolution of excess wing and β -process in simple glass formers«. In: *J. Chem. Phys.* 131.18 (2009), S. 184510.
- [123] G Floudas, M Paluch, A Grzybowski und K Ngai. *Molecular dynamics of glass-forming systems: effects of pressure*. Bd. 1. Springer Science & Business Media, 2010.
- [124] R Kahlau, T Dörfler und EA Rössler. »Secondary relaxations in a series of organic phosphate glasses revealed by dielectric spectroscopy«. In: *J. Chem. Phys.* 139.13 (2013), S. 134504.

-
- [125] M Goldstein. »Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture«. In: *J. Chem. Phys.* 51.9 (1969), S. 3728–3739.
- [126] D Fragiadakis und C Roland. »Dynamic correlations and heterogeneity in the primary and secondary relaxations of a model molecular liquid«. In: *Phys. Rev. E* 89.5 (2014), S. 052304.
- [127] G Power, GP Johari und JK Vij. »Relaxation strength of localized motions in D-sorbitol and mimicry of glass-softening thermodynamics«. In: *J. Chem. Phys.* 119.1 (2003), S. 435–442.
- [128] G Power, JK Vij und GP Johari. »Orientation polarization from faster motions in the ultraviscous and glassy diethyl phthalate and its entropy«. In: *J. Chem. Phys.* 124.4 (2006), S. 044513.
- [129] M Vogel und E Rössler. »Effects of various types of molecular dynamics on 1D and 2D 2H NMR studied by random walk simulations«. In: *J. Magn. Reson.* 147.1 (2000), S. 43–58.
- [130] M Vogel, C Tschirwitz, G Schneider, C Koplin, P Medick und E Rössler. »A 2H NMR and dielectric spectroscopy study of the slow β -process in organic glass formers«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 307-310 (Sep. 2002), S. 326–335.
- [131] M Vogel und E Rössler. »Slow β process in simple organic glass formers studied by one and two-dimensional 2 H nuclear magnetic resonance. II. Discussion of motional models«. In: *J. Chem. Phys.* 115.23 (2001), S. 10883–10891.
- [132] B Micko, C Tschirwitz und E Rössler. »Secondary relaxation processes in binary glass formers: Emergence of “islands of rigidity”«. In: *J. Chem. Phys.* 138.15 (2013), S. 154501.
- [133] A Kudlik. »Ein Beitrag zur Linienform der dynamischen Suszeptibilität«. Diss. Univ. Bayreuth, 1997.
- [134] B Jakobsen, K Niss, C Maggi, NB Olsen, T Christensen und JC Dyre. »Beta relaxation in the shear mechanics of viscous liquids: Phenomenology and network modeling of the alpha-beta merging region«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 357.2 (2011), S. 267–273.
- [135] H Wagner und R Richert. »Spatial uniformity of the β -relaxation in D-sorbitol«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 242.1 (1998), S. 19–24.
- [136] A Arbe, J Colmenero, B Frick, M Monkenbusch und D Richter. »Investigation of the dielectric β -process in polyisobutylene by incoherent quasielastic neutron scattering«. In: *Macromolecules* 31.15 (1998), S. 4926–4934.
- [137] T Blochowicz und E Rössler. »Beta relaxation versus high frequency wing in the dielectric spectra of a binary molecular glass former«. In: *Phys. Rev. Lett.* 92.22 (2004), S. 225701.
- [138] KL Ngai. »Correlation between the secondary β -relaxation time at T_g with the Kohlrausch exponent of the primary α relaxation or the fragility of glass-forming materials«. In: *Phys. Rev. E* 57 (6 Juni 1998), S. 7346–7349.

-
- [139] NB Olsen. »Scaling of β -relaxation in the equilibrium liquid state of sorbitol«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998), S. 399–405.
- [140] U Schneider, R Brand, P Lunkenheimer und A Loidl. »Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: A Johari-Goldstein β Relaxation?«. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (24 Juni 2000), S. 5560–5563.
- [141] Z Chen und R Richert. »Dynamics of glass-forming liquids. XV. Dynamical features of molecular liquids that form ultra-stable glasses by vapor deposition«. In: *J. Chem. Phys.* 135.12 (2011), S. 124515.
- [142] A Arbe, D Richter, J Colmenero und B Farago. »Merging of the α and β relaxations in polybutadiene: A neutron spin echo and dielectric study«. In: *Phys. Rev. E* 54 (4 Okt. 1996), S. 3853–3869.
- [143] E. Donth, S. Kahle, J. Korus und M. Beiner. »Small Characteristic Length at the Glass Transition Cooperativity Onset«. In: *J. Phys. I France* 7.4 (1997), S. 581–598.
- [144] N Shinyashiki, S Sudo, W Abe und S Yagihara. »Shape of dielectric relaxation curves of ethylene glycol oligomer–water mixtures«. In: *J. Chem. Phys.* 109.22 (1998), S. 9843–9847.
- [145] A Arbe, U Buchenau, L Willner, D Richter, B Farago und J Colmenero. »Study of the Dynamic Structure Factor in the β Relaxation Regime of Polybutadiene«. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (11 März 1996), S. 1872–1875.
- [146] G Williams und DC Watts. »Analysis of Molecular Motion In the Glassy State«. In: *Trans. Farad. Soc.* 67 (1971), S. 1971–1989.
- [147] ML Williams, RF Landel und JD Ferry. »The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids«. In: *Journal of the American Chemical society* 77.14 (1955), S. 3701–3707.
- [148] P Debye. *Polar Molecules*. New York: Chemical Catalog Co., 1929.
- [149] P Girard. »Dipole association in pure liquids«. In: *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934), S. 763–772.
- [150] DW Davidson und RH Cole. »Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol«. In: *J. Chem. Phys.* 19.12 (1951), S. 1484–1490.
- [151] W Kauzmann. »The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures.« In: *Chem. Rev.* 43.2 (1948), S. 219–256.
- [152] H Huth, LM Wang, C Schick und R Richert. »Comparing calorimetric and dielectric polarization modes in viscous 2-ethyl-1-hexanol«. In: *J. Chem. Phys.* 126.10 (2007), S. 104503.
- [153] S Pawlus, S Klotz und M Paluch. »Effect of Compression on the Relationship between Viscosity and Dielectric Relaxation Time in Hydrogen-Bonded Primary Alcohols«. In: *Phys. Rev. Lett.* 110 (17 Apr. 2013), S. 173004.
- [154] C Hansen, F Stickel, T Berger, R Richert und EW Fischer. »Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric alpha- and beta-relaxation of 1-propanol and o-terphenyl«. In: *J. Chem. Phys.* 107.4 (Juli 1997), S. 1086–1093.

-
- [155] S Bauer, K Moch, P Münzner, S Schildmann, C Gainaru und R Böhmer. »Mixed Debye-type liquids studied by dielectric, shear mechanical, nuclear magnetic resonance, and near-infrared spectroscopy«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 407 (Jan. 2015), S. 384–391.
- [156] JS Hansen, A Kisliuk, AP Sokolov und C Gainaru. »Identification of Structural Relaxation in the Dielectric Response of Water«. In: *Phys. Rev. Lett.* 116 (Juni 2016), S. 237601+.
- [157] Y Wang, PJ Griffin, A Holt, F Fan und AP Sokolov. »Observation of the slow, Debye-like relaxation in hydrogen-bonded liquids by dynamic light scattering«. In: *J. Chem. Phys.* 140.10 (2014), S. 104510.
- [158] T Fukasawa, T Sato, J Watanabe, Y Hama, W Kunz und R Buchner. »Relation between Dielectric and Low-Frequency Raman Spectra of Hydrogen-Bond Liquids«. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (19 Nov. 2005), S. 197802.
- [159] F Pabst. »Messungen an Wasser in einem Tandem-Fabry-Perot-Interferometer«. (unveröffentlicht).
- [160] GP Johari und W Dannhauser. »Dielectric study of intermolecular association in sterically hindered octanol isomers«. In: *J. Phys. Chem.* 72.9 (1968), S. 3273–3276.
- [161] P Sillrén, J Bielecki, J Mattsson, L Borjesson und A Matic. »A statistical model of hydrogen bond networks in liquid alcohols«. In: *J. Chem. Phys.* 136.9 (März 2012).
- [162] AR Young-Gonzales und R Richert. »Field induced changes in the ring/chain equilibrium of hydrogen bonded structures: 5-methyl-3-heptanol«. In: *J. Chem. Phys.* 145.7 (Aug. 2016).
- [163] S Pawlus, M Wikarek, C Gainaru, M Paluch und R Böhmer. »How do high pressures change the Debye process of 4-methyl-3-heptanol?« In: *J. Chem. Phys.* 139.6 (2013), S. 064501.
- [164] S Bauer u. a. »Debye relaxation and 250 K anomaly in glass forming monohydroxy alcohols.« In: *J. Chem. Phys.* 138.9 (März 2013).
- [165] GP Johari, OE Kalinovskaya und JK Vij. »Effects of induced steric hindrance on the dielectric behavior and H bonding in the supercooled liquid and vitreous alcohol«. In: *J. Chem. Phys.* 114.10 (2001), S. 4634–4642.
- [166] ChemAxon. *MarvinSketch* 17.8.0. 2017.
- [167] OE Kalinovskaya, JK Vij und GP Johari. »Mechanism of the Major Orientation Polarization in Alcohols, and the Effects of Steric Hindrance-, and Dilution-Induced Decrease on H-Bonding«. In: *J. Phys. Chem. A* 105.21 (2001), S. 5061–5070.
- [168] LM Wang, Y Tian, R Liu und R Richert. »Calorimetric versus kinetic glass transitions in viscous monohydroxy alcohols«. In: *J. Chem. Phys.* 128.8 (Feb. 2008), S. 084503.

-
- [169] S Takahara, O Yamamuro und H Suga. »Heat capacities and glass transitions of 1-propanol and 3-methylpentane under pressure. New evidence for the entropy theory«. In: *J. Non-Cryst. Solids* 171.3 (1994), S. 259–270.
- [170] GP Johari und W Dannhauser. »EFFECT OF PRESSURE ON DIELECTRIC POLARIZATION IN LIQUID 1-PHENYL-1-PROPANOL«. In: *HIGH TEMP-HIGH PRESS* 4.2 (1972), S. 199–206.
- [171] B Schiener und R Böhmer. »Dielectric relaxation in supercooled 1-propanol«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 182.1 (1995), S. 180–185.
- [172] A Kudlik, C Tschirwitz, S Benkhof, T Blochowicz und E Rössler. »Slow Secondary Relaxation Processes in Supercooled Liquids«. In: *Europhys. Lett.* 40.6 (1997), S. 649–654.
- [173] P Sillrén u. a. »Liquid 1-propanol studied by neutron scattering, near-infrared, and dielectric spectroscopy«. In: *J. Chem. Phys.* 140.12 (2014), S. 124501.
- [174] H Wendt und R Richert. »Purely Mechanical Solvation Dynamics in Supercooled Liquids: The $S_0 \leftarrow T_1(0-0)$ Transition of Naphthalene«. In: *J. Phys. Chem. A* 102.29 (Juli 1998), S. 5775–5781.
- [175] P Weigel. »Solvatationsdynamik an Monohydroxy"-Alkoholen«. (unveröffentlicht).
- [176] M Pöschl und H Hertz. »Intramolecular Thermal Motions in Liquid n-Propanol (+ Glycerol), A Proton Magnetic Relaxation Study. 2«. In: *J. Phys. Chem.* 98.33 (Aug. 1994), S. 8195–8208.
- [177] A Mikusińska-Planner. »X-ray diffraction study of the structure of 1-propanol at –25deg C«. In: *Acta Crystallographica Section A* 33.3 (Mai 1977), S. 433–437.
- [178] K Vahvaselkä, R Serimaa und M Torkkeli. »Determination of liquid structures of the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-octanol by X-ray scattering«. In: *J. Appl. Crystallogr.* 28.2 (1995), S. 189–195.
- [179] I Akiyama, M Ogawa, K Takase, T Takamuku, T Yamaguchi und N Ohtori. »Liquid structure of 1-propanol by molecular dynamics simulations and X-ray scattering«. In: *J. Solution Chem.* 33.6-7 (2004), S. 797–809.
- [180] A Kudlik, C Tschirwitz, S Benkhof, T Blochowicz und E Rössler. »Slow secondary relaxation process in supercooled liquids«. In: *EPL (Europhys Lett)* 40.6 (1997), S. 649.
- [181] A Helbling. »Dielektrische Spektroskopie an Monohydroxy Alkoholen«. Proposal. TU Darmstadt, 2017.
- [182] T Böhmer. »Sekundäre Relaxation in der Photon-Korrelations-Spektroskopie«. Bachelor Theses. 2017.
- [183] T Körber, F Mohamed, M Hofmann, A Lichtinger, L Willner und EA Rössler. »The Nature of Secondary Relaxations: The Case of Poly (ethylene-alt-propylene) Studied by Dielectric and Deuteron NMR Spectroscopy«. In: *Macromolecules* 50.4 (2017), S. 1554–1568.

-
- [184] WL Weng, YC Chang und CP Huang. »Densities and viscosities for binary mixtures of anisole with pentyl alcohol isomers«. In: *J. Chem. Eng. Data* 44.5 (1999), S. 998–1001.
- [185] T Shinomiya. »Dielectric relaxation and intermolecular association for various secondary and tertiary alcohols«. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 62.11 (1989), S. 3636–3642.
- [186] reaxys. 2018. URL: <https://www.reaxys.com/>.
- [187] S Arrese-Igor, A Alegria und J Colmenero. »On the non-exponentiality of the dielectric Debye-like relaxation of monoalcohols«. In: *J. Chem. Phys.* 146.11 (März 2017).
- [188] J Gabriel, OV Petrov, Y Kim, SW Martin und M Vogel. »Lithium ion dynamics in Li₂S+GeS₂+GeO₂ glasses studied using ⁷Li NMR field-cycling relaxometry and line-shape analysis«. In: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 70 (2015), S. 53–62.
- [189] J Gabriel, T Blochowicz und B Stühn. »Compressed exponential decays in correlation experiments: The influence of temperature gradients and convection«. In: *J. Chem. Phys.* 142.10 (2015), S. 104902.